

Dla

PCT
WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



<p>(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08F 6/00, C08L 23/00</p>	A1	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/40417</p> <p>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 17. September 1998 (17.09.98)</p>		
<table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 09 553.4 7. März 1997 (07.03.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOLLE, Volker [DE/DE]; Wolfsgartenstrasse 27, D-64625 Bensheim (DE). CHICOTE CARRION, Eduardo [ES/ES]; Calle Xalox, 28, E-43330 Riudoms (ES). SCHÖNEBORN, Paul-Richard [DE/DE]; Leibnizring 14, D-65830 Kriftel (DE). TERWYEN, Herbert [DE/DE]; Georg-Heck-Weg 12, D-65934 Frankfurt (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p> </td> <td style="width: 50%; vertical-align: top;"> <p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p> </td> </tr> </table>			<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 09 553.4 7. März 1997 (07.03.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOLLE, Volker [DE/DE]; Wolfsgartenstrasse 27, D-64625 Bensheim (DE). CHICOTE CARRION, Eduardo [ES/ES]; Calle Xalox, 28, E-43330 Riudoms (ES). SCHÖNEBORN, Paul-Richard [DE/DE]; Leibnizring 14, D-65830 Kriftel (DE). TERWYEN, Herbert [DE/DE]; Georg-Heck-Weg 12, D-65934 Frankfurt (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01036</p> <p>(22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98)</p> <p>(30) Prioritätsdaten: 197 09 553.4 7. März 1997 (07.03.97) DE</p> <p>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): TARGOR GMBH [DE/DE]; Rheinstrasse 4G, D-55116 Mainz (DE).</p> <p>(72) Erfinder; und</p> <p>(73) Erfinder/Anmelder (nur für US): DOLLE, Volker [DE/DE]; Wolfsgartenstrasse 27, D-64625 Bensheim (DE). CHICOTE CARRION, Eduardo [ES/ES]; Calle Xalox, 28, E-43330 Riudoms (ES). SCHÖNEBORN, Paul-Richard [DE/DE]; Leibnizring 14, D-65830 Kriftel (DE). TERWYEN, Herbert [DE/DE]; Georg-Heck-Weg 12, D-65934 Frankfurt (DE).</p> <p>(74) Anwalt: STARK, Vera; BASF Aktiengesellschaft, D-67056 Ludwigshafen (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>			
<p>(54) Title: METHOD FOR DEODORIZING POLYOLEFIN GRANULATES</p> <p>(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR DESODORIERUNG VON POLYOLEFINGRANULATEN</p> <p>(57) Abstract</p> <p>The invention relates to a deodorizing apparatus, wherein a polyolefin granulate is rinsed with a gas mixture consisting of water vapor and air, a gas mixture consisting of water vapor and nitrogen or with pure water vapor. The resulting polyolefin granulate exhibits substantially enhanced properties in terms of taste and smell which are preserved in molded bodies produced therefrom.</p> <p>(57) Zusammenfassung</p> <p>In einer Desodorierungsapparatur wird Polyolefingranulat mit einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Luft, einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Stickstoff oder mit reinem Wasserdampf umspült. Dadurch wird erreicht, daß das Polyolefingranulat deutlich verbesserte Geruchs- und Geschmackseigenschaften aufweist, die in daraus hergestellten Formkörpern erhalten bleiben.</p>				

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Letland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	ME	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauritanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

Verfahren zur Desodorierung von Polyolefingranulaten

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Desodorierung von Polyolefinen sowie die Verwendung von desodoriertem Polyolefingranulat zur Herstellung von polyolefin-haltigen Kunststoff-Formkörpern mit geringer Geschmacks- und Geruchsbeeinträchtigung.

10

Aus Polyolefinen hergestellte Kunststoff-Formkörper haben eine hohe technische Bedeutung und finden, da Polyolefine als gesättigte Kohlenwasserstoffe chemisch weitgehend inert sind, u.a. vielfach Anwendung in der Herstellung von Haushaltswaren und elektrischen Haushaltsgeräten, als Verpackungsmaterialien, z.B. für Lebensmittel, sowie als Rohrleitungen, z.B. für Kalt- und Warmwasserleitungen.

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffrohstoffen werden einerseits Zusatzstoffe wie Stabilisatoren, Weichmacher u.a. den Polyolefinen beigemischt, andererseits verbleiben in geringer Konzentration monomere Bausteine zurück. Obwohl die verwendeten Roh- und Zusatzstoffe sowie die Konzentration verbleibender chemischer Bausteine in den aus diesen Materialien hergestellten Kunststoff-Formkörpern lebensmittelrechtlich und gewerbehygienisch unbedenklich sind, kommt es dennoch in einigen Anwendungen zur Beeinträchtigung des persönlichen Geruchs- und Geschmacksempfindens.

Aus diesem Grunde werden zur Desodorierung von Produkten der Haushaltswaren-, Kunststoff-, Lack- und Farben- sowie der Textil- und Waschmittelindustrie Desodorantien, d.h. Geruchsverbesserungsmittel, eingesetzt, welche die störenden Geruchs- und Geschmackseigenschaften lediglich überdecken.

35

Bekannt ist auch ein Verfahren, Chlorgehalte und Lösemittelrestgehalte bei der Herstellung von Polypropylenpulvern zu reduzieren (DE A 3025051). Aus derart behandelten Pulvern werden unter Zusatz von Stabilisatoren Granulate hergestellt. Kunststoff-Formkörper, die aus diesem Material hergestellt werden, weisen dennoch eine merkliche Geruchs- und Geschmacksbeeinträchtigung auf.

Es gibt also bisher kein Verfahren, das die bei Polyolefin-Formkörpern typischen Geruchs- und Geschmacksnoten in befriedigender Art und Weise verbessern kann.

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

2

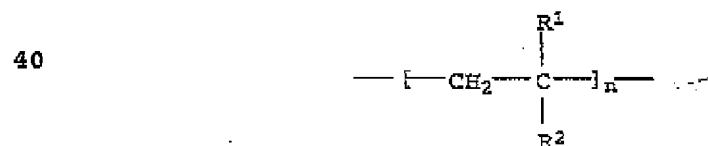
Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Desodorierung von Polyolefingranulaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefingranulat mit einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Luft, einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Stickstoff (N₂) 5 oder mit reinem Wasserdampf umspült wird.

Überraschend zeigt sich, daß Polyolefingranulat, das von einem Wasserdampf/Luft-Gemisch, einem Wasserdampf/Stickstoff-Gemisch oder von reinem Wasserdampf umspült wurde, deutlich verbesserte 10 Geruchs- und Geschmackseigenschaften aufweist, die in den beispielsweise durch Extrusions- oder Spritzgußverfahren daraus hergestellten Kunststoff-Formkörpern wiederzufinden sind.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann in kontinuierlichem oder 15 diskontinuierlichem Betrieb bei Normal-Druck, erhöhtem Druck, vorteilhaft bis zu 10 bar, oder vermindertem Druck durchgeführt werden. Die eingesetzten spezifischen Dampfmengen liegen zwischen 0,01 und 2 kg Dampf pro kg Polyolefingranulat, vorteilhaft zwischen 0,3 und 2 kg Dampf pro kg Polyolefingranulat. Die 20 Temperatur liegt allgemein zwischen 80 und 150°C, bevorzugt zwischen 90 und 130°C. Das Granulat kann naß oder trocken, kalt oder aufgeheizt in die Apparatur eingebracht werden. Die Behandlungsdauer kann je nach Ausführung des Verfahrens wenige Minuten oder mehrere Stunden betragen. Bei erhöhtem Druck, hoher spezifi- 25 scher Dampfmenge und hoher Temperatur kann die Behandlungsdauer beispielsweise nur 2 bis 30 Minuten betragen, bei anderen Verfahren bis zu 48 Stunden. Technisch interessant und vorteilhaft ist eine Behandlungsdauer von 1 bis 10 Stunden.

30 Die Erfindung betrifft außerdem die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren behandelten Polyolefingranulate als Material zur Beschichtung oder Herstellung von geformten Gegenständen, insbesondere für die Anwendung als Haushaltswaren und Rohrleitungen.

35 Zu den erfindungsgemäß eingesetzten Polyolefingranulaten gehören Granulate, die Polyolefine der allgemeinen Struktur



enthalten, wobei R¹ und R² jeweils Wasserstoff, ein geradkettiger 45 oder verzweigter gesättigter aliphatischer Rest mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen oder eine cycloaliphatische Gruppe ist. Dazu zählen auch Granulate, die Polyolefin-Copolymere enthalten.

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

3

Bevorzugte Polyolefine sind Polyethylene (PE), Polypropylene (PP), Poly(1-buten)e (PB), Polyisobutene und Poly(4-methyl-1-penten)e sowie Copolymere aus Ethylen und Propylen (d.h. statistische Copolymere und Polyolefin-Kautschuke), Terpolymere aus Ethylen, Propylen und Kohlenwasserstoffen, die zwei oder mehr nicht-konjugierte Doppelbindungen enthalten (d.h. Polyolefin-Elastomere) und Mischungen aus PP, Kautschuk und PE, die beispielsweise durch Coextrusion (Extruderblends) oder in situ (C2/C3-Reaktorblends) hergestellt werden.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich besonders vorteilhaft auf Rohrmaterialien aus Polyethylen oder Polypropylen anwenden, insbesondere auf PP-Materialien, die ein MFR (230/5) von 0,4 bis 2 dg/min und einen Ethylengehalt von 0,0 bis 11 Gew.-% aufweisen und als Granulat vorliegen. Diese Materialien werden von verschiedenen Polyolefinproduzenten angeboten und können eingefärbt sein oder als Naturware vorliegen.

Je nach Verwendungszweck können die erfindungsgemäß eingesetzten Polyolefin-granulate auch Zusatzstoffe, beispielsweise Stabilisatoren, Weichmacher, Farbmittel, Lichtschutzmittel, Flammenschutzmittel, Antioxidantien oder Nukleierungsmittel, und/oder Füllstoffe, beispielsweise Kreide, Talkum, Glimmer, Glasfaser oder Glaskugeln, enthalten.

25

Mögliche Apparaturen zur Durchführung der Desodorierung der Polyolefingranulate sind Extraktionskolonnen, Strömungsrohre, Filtersiebe, Rührkessel, Druckkessel, Silos und Wirbelbettreaktoren, vorzugsweise aber Rührkessel, Druckkessel oder Silos. Gemeinsames Merkmal der erfindungsgemäß einsetzbaren Apparaturen ist, daß das Polyolefingranulat in der Apparatur einer Wasserdampfbehandlung, insbesondere einer Wasserdampfdestillation oder -extraktion ausgesetzt wird. Dem Wasserdampf kann dabei Luft oder Stickstoff zugesetzt werden. Mögliche Varianten des erfindungsgemäßen Verfahrens sind in den Beispielen ausgeführt. Kennzeichnend für das Desodorierungsverfahren ist die Behandlung von Granulat. Das Verfahren kann aber auch zur Desodorierung von Kunststoff-Formkörpern angewandt werden.

Zur Beurteilung der jeweilige Geruchs- oder Geschmacksbeeinträchtigung durch das Polyolefingranulat wird in einer Geruchs- oder Geschmacksprüfung der Geruchs- bzw. Geschmacksschwellenwert (GSW) ermittelt. Die Vorschrift ist im Detail in Beispiel 2 wiedergegeben.

45

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

4

Die desodorierten Polyolefingranulate können verwendet werden zur Herstellung von Hohlkörpern, Rohrleitungen, Verpackungsmaterialien und -folien, Filtern, Hygienevliesen, Weißgerätegehäusen (z.B. Kaffeemaschinen) und Polyolefinplatten für den
5 Apparatebau. Besonders geeignet sind die desodorierten Polyolefingranulate für die Herstellung von Kalt- und Warmtrinkwasserleitungen, Wasserbehältern, Trinkbechern und Lebensmittelverpackungen.

- 10 Die Polyolefin-Formmassen können durch übliche Verfahren wie Pressen, Gießen, Kalandrieren, Extrudieren, Blasformen, Spritzguß, etc. in die gewünschte endgültige Form gebracht werden.

Beispiele

15

1. Herstellung eines Polypropylen(PP)-Granulats

- Die folgenden Verfahrensbeispiele wurden mit einem PP-Granulat durchgeführt, das gewöhnlich zur Herstellung von PP-Rohren
20 verwendet wird und das den Beispielen 1 und 2 der deutschen Patentanmeldung 19606510.0 (1996) entsprechend hergestellt wurde. Dieses Granulat wurde unter Luft in einem Zweischnellenextruder bei 300 °C regranuliert, anschließend im N₂-Strom bei 100°C getrocknet und dann noch zwei weitere Male regranuliert.

25

2. Bestimmung des Geruchs- und Geschmacksschwellenwerts (GSW)

- Das Granulat wird zunächst 30 Minuten lang mit Leitungswasser gespült. 8,5 g nasses Granulat wird in einen 250 ml Erlenmeyer-
30 Kolben eingewogen. Der Kolben wird auf ein Volumen von 250 ml mit Prüfwasser (= Leitungswasser) aufgefüllt und auf 70°C im Wasserbad erhitzt. Eine Probe des Leitungswassers wird als Nullprobe beiseite gestellt. Das Granulat wird im Erlenmeyerkolben mit einem Magnetrührstäbchen 4 h bei einer Temperatur von 70°C gerührt.
35 Prüfwasser und Granulat werden durch Filtrieren getrennt und das Prüfwasser auf 25°C temperiert.

Es werden folgende Verdünnungen hergestellt:

- | | | |
|----|---------------|--------------------------------------|
| | Verdünnung 1: | 100 % Prüfwasser |
| 40 | Verdünnung 2: | 50 % Prüfwasser / 50 % Nullprobe |
| | Verdünnung 3: | 25 % Prüfwasser / 75 % Nullprobe |
| | Verdünnung 4: | 12.5 % Prüfwasser / 87.5 % Nullprobe |

- Geruchstest: Jede Verdünnung wird von mindestens drei Personen
45 gerochen und jeweils der subjektive Eindruck notiert. Der GSW wird anhand nachstehender Tabelle 1 bestimmt. Beispielsweise ergibt sich ein GSW1, wenn an der Verdünnung 1 eine schwache

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

5

Geruchsbeeinträchtigung festgestellt wird und die Verdünnungen 2 bis 4 keinen Geruch haben. Ein GSW2-4 ergibt sich, wenn an den Verdünnungen 1 und 2 eine starke Geruchsbeeinträchtigung festgestellt wird und die Verdünnungen 3 und 4 keinen erkennbaren 5 Geruch haben.

Geschmackstest: Statt einer Geruchsprüfung wird eine Geschmacksprüfung am Prüfwasser vorgenommen und der jeweilige Eindruck notiert. Die Bewertung mit den Noten GSW0 bis GSW16 erfolgt 10 ebenfalls nach Tabelle 1.

Tabelle 1: Bestimmung des GSW

	GSW	Verdünnung 1	Verdünnung 2	Verdünnung 3	Verdünnung 4
15	0*	nein			
	1*	schwach	nein		
	1-2	stark	nein		
20	2	stark	schwach	nein	
	2-4		stark	nein	
	4			schwach	nein
	4-8			stark	nein
25	8				schwach
	8-16				stark

*Proben mit der Bewertung GSW0 oder GSW1 gelten als nicht nennenswert belastet und bekommen das Prädikat "nrb". Granulate 30 mit diesem Prädikat sind insbesondere für die Herstellung von Trinkwasserleitungen geeignet.

3. Ein graues PP-Granulat hergestellt nach Beispiel 1 wurde in eine Apparatur gegeben, die aus einem aufrecht stehenden 35 zylinderförmigen Edelstahlrohr mit einem Durchmesser von 11.9 cm und einer Höhe von 103 cm besteht. Die Apparatur ist mit einer Wasserdampfzuführung, einer N₂-Einleitung, einem Kondensatabscheider und mit Einrichtungen für die Temperatur-, Druck-, N₂-Mengen- und Dampfmenge messung versehen. Das Edelstahlrohr ist 40 von außen elektrisch beheizbar. Nach Einfüllen des Granulates wurde die Apparatur mit N₂ gespült und auf 100°C aufgeheizt. Danach wurde von unten her N₂ und Wasserdampf eingeleitet, wobei der N₂ auf ca. 90°C vorgeheizt war. Das Gasgemisch (Dampf und Stickstoff) verließ die Apparatur über Kopf und wurde verworfen. 45 Nach einer definierten Zeit wurde die Apparatur entspannt und mit kaltem N₂ (23°C) durchströmt und abgekühlt. Dann wurde die Apparatur geöffnet und das PP-Granulat entnommen.

WO 98/40417

6

PCT/EP98/01036

Durchführungsbeispiele:

- | | | |
|---|--------------------|---|
| | Versuche 3(a)-(e): | Variation der N ₂ -Menge |
| | Versuche 3(f)-(g): | Variation der Behandlungsdauer |
| 5 | Versuche 3(h)-(i): | Variation der Temperatur und des Dampfdrucks |
| | Versuche 3(j)-(k): | Variation der Dampfmenge und der Behandlungsdauer |
| | Versuch 3(l): | Ersatz des N ₂ durch Luft |

10 Die genauen Versuchsdaten sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

4. Die einzelnen PP-Granulat-Proben aus Beispiel 3 sowie ein unbehandeltes PP-Granulat als Referenzprobe wurden in einem Trockenschrank bei 120°C im N₂-Strom getrocknet. Anschließend
15 wurde ein Geruchstest durchgeführt. Die ermittelten GSW sind in der letzten Spalte von Tabelle 2 zusammengefaßt.

5. Es wurde verfahren wie in Beispiel 3, wobei statt des grauen PP-Granulats ein PP-Natur-Granulat verwendet wurde. Die Versuchs-
20 daten sind in Tabelle 3 zusammengestellt.

6. Die einzelnen PP-Granulat-Proben aus Beispiel 5 sowie ein unbehandeltes PP-Granulat als Referenzprobe wurden analog Beispiel 4 getrocknet und einem Geruchstest unterzogen. Die er-
25 mittelten GSW sind in der letzten Spalte von Tabelle 3 zusammengefaßt.

7. Es wurde verfahren wie in Beispiel 3(e), jedoch wurde das Dampf/N₂-Gemisch nach Durchlaufen der Apparatur zu 60 % wieder
30 von unten in die Apparatur eingeführt. Die restlichen 40 % wurden als Abgasstrom verworfen. Das PP-Granulat wurde analog Beispiel 4 beurteilt; Testergebnis: GSW0 (nnb).

8. Das Granulat aus Beispiel 1 wurde in eine Desodorierungs-
35 apparatur gegeben, die aus einem aufrecht stehenden zylinderförmigen Gefäß mit einem Durchmesser von 2 m, einer Höhe von 6 m, einem Volumen von 38 m³, einer Wasserdampfzuführung, einer Heißlufteinleitung, einem Kondensatabscheider, einer Temperatur- und einer Druckmessung, einer Heißluft-Mengenmessung und einer Dampf-
40 mengenmessung besteht. Das Gefäß ist von außen elektrisch beheizbar. Nach Einfüllen des Granulates wurde die Apparatur mit Heißluft und durch Einbringen von Niederdruckdampf auf 100°C aufgeheizt. Es stellte sich ein Druck von 180 mbar ein. Es wurde von unten Heißluft und Niederdruckdampf eingeleitet. Die Luft wurde
45 auf ca. 90°C vorgeheizt. Nach einer definierten Zeit wurde die Apparatur entspannt und mit N₂ durchströmt und abgekühlt. Das PP-Granulat wurde nach unten aus der Apparatur in einen Gala-

WO 98/40417

7

PCT/EP98/01036

Trockner und von dort aus in einen Rüttelsiebtrockner gefahren.
Die genauen Versuchsdaten sind wie folgt:

Desodorierungsapparat:

5	Frischdampf:	2500 kg/h
	Heißluft:	700 kg/h
	Wasser:	100 kg/h
	Temperatur (Dampf):	125°C
	Temperatur PP-Granulat Bett:	100°C
10	Überdruck:	180 mbar
	Zeit:	12 h
	Dampfverbrauch:	0,5 kg Dampf / kg PP

Trockner:

15	Durchsatz:	6000 kg/h
	Feuchtigkeit vor Galatrockner:	3 - 4 % Wasser
	Feuchtigkeit nach Galatrockner:	1000 ppm Wasser

Der GSW am Granulat wurde nach Beispiel 2 bestimmt. Testergebnis:
20 GSW0 (nnb)

9. Der Versuch aus Beispiel 8 wurde in der gleichen Apparatur
wiederholt. Die Apparatur wurde im kontinuierlichen Betrieb ge-
fahren. Die Verweilzeit wurde auf 12 h eingestellt. Die weiteren
25 Versuchsdaten sind wie folgt:

Desodorierungsapparat:

	Frischdampf:	2500 kg/h
	Heißluft:	700 kg/h
30	Temperatur (Dampf):	125°C
	Temperatur PP-Granulat Bett:	100°C
	Überdruck:	180 mbar
	Zeit:	12 h
	Dampfverbrauch:	0,5 kg Dampf / kg PP

35

Trockner:

	Durchsatz:	6000 kg/h
	Feuchtigkeit vor Galatrockner:	a. 0.7 % Wasser
	Feuchtigkeit nach Galatrockner:	1000 ppm Wasser.

40

Der GSW am Granulat wurde nach Beispiel 2 bestimmt

Ergebnis des Geruchstests: GSW0 (nnb)
Ergebnis des Geschmackstests: GSW0 (nnb)

45

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

8

Tabelle 2: Übersicht über Versuche in den Beispielen 3 und 4

Versuch	Menge [kg]	Zeit [h]	N ₂ Menge [NI/h]	Dampfmenge [l/h]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	GSW
Referenz	—	—	—	—	—	—	8-16
a	2	4	0	1,6	105	1	2
b	2	4	500	1,6	105	1	0
c	2	4	750	1,6	105	1	0
d	2	4	1000	1,6	105	1	0
e	2	4	1500	1,6	105	1	0
f	4	2	300	1,4	105	1	1-2
g	4	2	500	1,4	105	1	1-2
h	4	2	100	1,6	120	2	0
i	4	2	300	1,6	120	2	0
j	4	2	1500	2,4	120	2	0
k	4	5	200	0,4	120	2	0
l	2	4	Luft: 1500	1,6	105	1	0

GSW0 = "nnb".

Tabelle 2: Übersicht über Versuche in den Beispielen 5 und 6

Versuch	Menge [kg]	Zeit [h]	N ₂ Menge [NI/h]	Dampfmenge [l/h]	Temperatur [°C]	Druck [bar]	GSW
Referenz	—	—	—	—	—	—	8-16
a	2	4	0	1,6	105	1	2
b	2	4	500	1,6	105	1	0
c	2	4	750	1,6	105	1	0
d	2	4	1000	1,6	105	1	0
e	2	4	1500	1,6	105	1	0
f	4	2	300	1,4	105	1	1-2
g	4	2	500	1,4	105	1	1-2
h	4	2	100	1,6	120	2	0
i	4	2	300	1,6	120	2	0
j	4	2	1500	2,4	120	2	0
k	4	5	200	0,4	120	2	0
l	2	4	Luft: 1500	1,6	105	1	0

GSW0 = "nnb".

40

45

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

9

Patentansprüche

1. Verfahren zur Desodorierung von Polyolefingranulaten, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefingranulat mit einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Luft, einem Gasgemisch aus Wasserdampf und Stickstoff oder mit reinem Wasserdampf umspült wird.
5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlungsdauer zwischen 2 Minuten und 48 Stunden, insbesondere zwischen 1 und 10 Stunden, beträgt.
10
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte spezifische Dampfmenge zwischen 0,01 und 2 kg Dampf pro kg Polyolefingranulat liegt.
15
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die eingesetzte spezifische Dampfmenge zwischen 0,3 und 2 kg Dampf pro kg Polyolefingranulat liegt.
20
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 80 und 150°C liegt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur zwischen 90 und 130°C liegt.
25
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefingranulat Polyolefin enthält, das ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Polyethylen, Polypropylen, Poly(1-Buten), Polyisobuten, Poly(4-methyl-1-penten), Copolymere aus Ethylen und Propylen, Terpolymere aus Ethylen, Propylen und anderen Kohlenwasserstoffen, Mischungen aus Polypropylen, Kautschuk und Polyethylen oder Mischungen der vorgenannten Bestandteile.
30
35
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyolefingranulat Polypropylen mit einem MFR (230/5) von 0,4 dg/min bis 2 dg/min und 0 bis 11 Gew.-% Polyethylen enthält.
40
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Wasserdampf, das Wasserdampf/Luft-Gemisch oder das Wasserdampf/Stickstoffgemisch nach Durchlaufen der Apparatur vollständig oder teilweise in die Apparatur zurückgeführt wird.
45

WO 98/40417

PCT/EP98/01036

10

10. Verfahren zur Beschichtung oder Herstellung von geformten Gegenständen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 behandelten Polyolefingranulate als Material verwendet.

5

11. Verfahren zur Beschichtung oder Herstellung von geformten Gegenständen aus dem Haushaltswarenereich und dem Apparatebau, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 behandelten Polyolefingranulate als Material verwendet.

10

12. Verfahren zur Beschichtung oder Herstellung von Gefäßen und Rohrleitungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 9 behandelten Polyolefingranulate als Material verwendet.

15

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 98/01036

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F6/00 C08L23/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 004 601 A (BASF AG) 17 October 1979 see abstract; claims; examples see page 3, line 10 - line 34	1-12
X	US 4 666 994 A (ZBORIL VACLAV G) 19 May 1987 see abstract; claims see column 1, line 12 - line 47 see column 6, line 1 - column 7, line 16	1-12
X	US 5 191 062 A (BERNIER ROBERT J ET AL) 2 March 1993 see abstract; claims; examples	1-7
Y	WO 96 11216 A (BOREALIS AS ;JAEAESKELAEINEN PIRJO (FI); KARBASI AMIR KIUMARS (FI)) 18 April 1996 see abstract; examples	1-12

-/-

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

7 July 1998

Date of mailing of the international search report

20/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.O. Box 5618 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 851 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3015

Authorized officer

Mettier, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. onal Application No

PCT/EP 98/01036

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 4 332 933 A (DI DRUSCO GIOVANNI ET AL) 1 June 1982 cited in the application see abstract; claims; figure 2; example -----	1-12
Y	EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30 October 1996 see abstract; claims; examples -----	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 98/01036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0004601 A	17-10-1979	DE 2814572 A	18-10-1979
US 4666994 A	19-05-1987	AU 587022 B	03-08-1989
		CA 1277077 A	27-11-1990
		EP 0198644 A	22-10-1986
		IN 168563 A	27-04-1991
		IN 165568 A	18-11-1989
		JP 1935165 C	26-05-1995
		JP 6062812 B	17-08-1994
		JP 61287947 A	18-12-1986
		US 4711923 A	08-12-1987
US 5191062 A	02-03-1993	AT 128990 T	15-10-1995
		CA 2079130 A	28-03-1993
		CN 1071933 A	12-05-1993
		DE 69205384 D	16-11-1995
		DE 69205384 T	11-04-1996
		EP 0534480 A	31-03-1993
		ES 2077950 T	01-12-1995
		JP 2767522 B	18-06-1998
		JP 5202114 A	10-08-1993
		MX 9205473 A	01-03-1993
		ZA 9207396 A	02-04-1993
WO 9611216 A	18-04-1996	AU 3655395 A	02-05-1996
		BR 9509319 A	14-10-1997
		EP 0785954 A	30-07-1997
US 4332933 A	01-06-1982	AT 371484 B	27-06-1983
		AU 538417 B	16-08-1984
		AU 5976080 A	15-01-1981
		BE 884110 A	05-01-1981
		BR 8004120 A	21-01-1981
		CA 1139047 A	04-01-1983
		DE 3025051 A	08-01-1981
		FI 802055 A,B,	03-01-1981
		FR 2460966 A	30-01-1981
		GB 2053237 A,B	04-02-1981
		JP 56020981 A	27-02-1981
		NL 8003748 A	06-01-1981

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter. onal Application No

PCT/EP 98/01036

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4332933 A		ZA 8003949 A	29-07-1981
EP 0739937 A	30-10-1996	DE 19515678 A	31-10-1996
		AU 5087496 A	07-11-1996
		CA 2175158 A	29-10-1996
		CZ 9601221 A	13-11-1996
		DE 29509146 U	14-09-1995
		HU 9601093 A	28-02-1997
		JP 8301933 A	19-11-1996
		NO 961684 A	29-10-1996
		PL 313998 A	12-11-1996

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01036

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08F6/00 C08L23/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen:

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 004 601 A (BASF AG) 17. Oktober 1979 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele siehe Seite 3, Zeile 10 - Zeile 34	1-12
X	US 4 666 994 A (ZBORIL VACLAV G) 19. Mai 1987 siehe Zusammenfassung; Ansprüche siehe Spalte 1, Zeile 12 - Zeile 47 siehe Spalte 6, Zeile 1 - Spalte 7, Zeile 16	1-12
X	US 5 191 062 A (BERNIER ROBERT J ET AL) 2. März 1993 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-7



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindungsmäßiger Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"S" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

7. Juli 1998

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

20/07/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patenten 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Mettler, R-M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01036

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich: unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	WO 96 11216 A (BOREALIS AS ;JAEESKELAEINEN PIRJO (FI); KARBASI AMIR KIUMARS (FI)) 18.April 1996 siehe Zusammenfassung; Beispiele	1-12
Y	US 4 332 933 A (DI DRUSCO GIOVANNI ET AL) 1.Juni 1982 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Abbildung 2; Beispiel	1-12
Y	EP 0 739 937 A (HOECHST AG) 30.Oktober 1996 siehe Zusammenfassung; Ansprüche; Beispiele	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT ..

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Intern.inales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4332933 A		ZA 8003949 A	29-07-1981
EP 0739937 A	30-10-1996	DE 19515678 A	31-10-1996
		AU 5087496 A	07-11-1996
		CA 2175158 A	29-10-1996
		CZ 9601221 A	13-11-1996
		DE 29509146 U	14-09-1995
		HU 9601093 A	28-02-1997
		JP 8301933 A	19-11-1996
		NO 961684 A	29-10-1996
		PL 313998 A	12-11-1996

Formblatt PCT/ISA/210 (Anhang Patentfamilie)(Juli 1992)

Seite 2 von 2

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/01036

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0004601 A	17-10-1979	DE 2814572 A	18-10-1979
US 4666994 A	19-05-1987	AU 587022 B	03-08-1989
		CA 1277077 A	27-11-1990
		EP 0198644 A	22-10-1986
		IN 168563 A	27-04-1991
		IN 165568 A	18-11-1989
		JP 1935165 C	26-05-1995
		JP 6062812 B	17-08-1994
		JP 61287947 A	18-12-1986
		US 4711923 A	08-12-1987
US 5191062 A	02-03-1993	AT 128990 T	15-10-1995
		CA 2079130 A	28-03-1993
		CN 1071933 A	12-05-1993
		DE 69205384 D	16-11-1995
		DE 69205384 T	11-04-1996
		EP 0534480 A	31-03-1993
		ES 2077950 T	01-12-1995
		JP 2767522 B	18-06-1998
		JP 5202114 A	10-08-1993
		MX 9205473 A	01-03-1993
		ZA 9207396 A	02-04-1993
WO 9611216 A	18-04-1996	AU 3655395 A	02-05-1996
		BR 9509319 A	14-10-1997
		EP 0785954 A	30-07-1997
US 4332933 A	01-06-1982	AT 371484 B	27-06-1983
		AU 538417 B	16-08-1984
		AU 5976080 A	15-01-1981
		BE 884110 A	05-01-1981
		BR 8004120 A	21-01-1981
		CA 1139047 A	04-01-1983
		DE 3025051 A	08-01-1981
		FI 802055 A,B,	03-01-1981
		FR 2460966 A	30-01-1981
		GB 2053237 A,B	04-02-1981
		JP 56020981 A	27-02-1981
		NL 8003748 A	06-01-1981



US006218504B1

D16

(12) **United States Patent**
Dolle et al.

(10) Patent No.: **US 6,218,504 B1**
 (45) Date of Patent: **Apr. 17, 2001**

(54) **METHOD FOR DEODORIZING
 POLYOLEFIN GRANULATES**

(75) Inventors: **Volker Dolle, Bensheim (DE);
 Eduardo Chicote Carrion, Rádoms
 Prov. Tarragona (ES); Paul-Richard
 Schöneborn, Kriftel; Herbert Terwyen,
 Frankfurt, both of (DE)**

(73) Assignee: **Targor GmbH, Mainz (DE)**

(*) Notice: Subject to any disclaimer, the term of this
 patent is extended or adjusted under 35
 U.S.C. 154(b) by 0 days.

(21) Appl. No.: **09/380,404**

(22) PCT Filed: **Feb. 23, 1998**

(86) PCT No.: **PCT/EP98/01036**

§ 371 Date: **Sep. 1, 1999**

§ 102(e) Date: **Sep. 1, 1999**

(87) PCT Pub. No.: **WO98/40417**

PCT Pub. Date: **Sep. 17, 1998**

(30) **Foreign Application Priority Data**

Mar. 7, 1997 (DE) 197 09 553

(51) Int. Cl.⁷ **C08F 6/26; C08J 3/12;
 C08J 3/28**

(52) U.S. Cl. **528/483; 528/500; 528/503**

(58) Field of Search **528/500, 501,
 528/503, 483**

(56) **References Cited**

U.S. PATENT DOCUMENTS

4,332,933 6/1982 Di Drusco et al. .
 4,666,994 5/1987 Zhong .
 5,191,062 3/1993 Bernier et al. .

FOREIGN PATENT DOCUMENTS

2175158 10/1996 (CA) .
 2198177 3/1997 (CA) .
 4 601 10/1979 (EP) .
 96/11216 4/1996 (WO) .

Primary Examiner—Duc Tuong

(74) Attorney, Agent, or Firm—**Keil & Weinlauf**

(57) **ABSTRACT**

A gaseous mixture of steam and air, a gaseous mixture of steam and nitrogen, or pure steam are passed around polyolefin granules in a deodorizing apparatus. The result is that the polyolefin granules have markedly improved properties with respect to odor and taste, and these are retained in moldings produced from the granules.

10 Claims, No Drawings

US 6,218,504 B1

1

METHOD FOR DEODORIZING
POLYOLEFIN GRANULATES

The invention relates to a process to deodorize polyolefins, and also to the use of deodorized polyolefin granules to produce polyolefin-containing plastic moldings with low taste-impairment and odor-impairment.

Plastic moldings produced from polyolefins are of great industrial importance; since polyolefins, as saturated hydrocarbons, are to a large extent chemically inert such moldings have, inter alia, a wide variety of applications in the production of domestic products and domestic electrical devices, as packaging materials, eg. for foods, and also as piping, eg. for cold-water and hot-water supply lines.

In the preparation and processing of raw materials for plastics, on the one hand additives, such as stabilizers, plasticizers, etc. are added to the polyolefins, and on the other hand low concentrations of monomeric building blocks remain behind. Although the raw materials and additives used, and also the concentration of residual chemical building blocks in the plastic moldings produced from these materials, are not hazardous under food legislation and in terms of industrial hygiene, in some applications the odor and taste perceived by the individual are impaired.

For this reason, deodorants, ie. agents to improve odor, which merely conceal the undesirable odor and taste properties, are used to deodorize products from the domestic goods, plastics, coatings and colorants, textile and detergent industries.

There is also a known process for reducing chlorine contents and residual solvent contents during production of polypropylene powders (DE-A-3025051). Granules are produced from powders treated in this way, with addition of stabilizers. Plastic moldings which are produced from this material, however, exhibit noticeable odor-impairment and taste-impairment.

It is an object of the present invention to provide a process which, in a satisfactory manner, can improve the characteristic odor and taste which are typical of polyolefin moldings.

We have found that this object is achieved by means of a process to deodorize polyolefin granules, which comprises passing a gaseous mixture of steam and air, a gaseous mixture of steam and nitrogen (N₂), or pure steam, around the polyolefin granules.

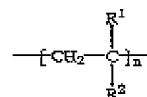
Surprisingly, it has been found that polyolefin granules around which a steam/air mixture, a steam/nitrogen mixture, or pure steam, has been passed have markedly improved odor and taste properties, which are reproduced in the plastic moldings produced therefrom, for example by extrusion or injection molding.

The novel process may be operated continuously or discontinuously, at atmospheric pressure, at elevated pressure, advantageously up to 10 bar, or at reduced pressure. The amounts of steam used per unit are from 0.01 to 2 kg of steam per kg of polyolefin granules, advantageously from 0.3 to 2 kg of steam per kg of polyolefin granules. The temperature is generally from 80 to 150° C., preferably from 90 to 130° C. The granules may be introduced into the apparatus in wet or dry, and cold or heated, form. Depending on how the process is executed, the duration of treatment may be a few minutes or several hours. With elevated pressure, a high amount of steam per unit and high temperature, the duration of treatment may, for example, be from only 2 to 30 minutes; with other methods it may be up to 48 hours. A duration of treatment of from 1 to 10 hours is advantageous and of industrial interest.

In addition, the invention provides the use of the polyolefin granules treated by the novel process as a material for coating or producing shaped objects, in particular for application as domestic goods and as piping.

2

The polyolefin granules used according to the invention include granules which comprise polyolefins of the structure



where each of R¹ and R² is hydrogen, a straight-chain or branched saturated aliphatic radical having from 1 to 6 carbon atoms or a cycloaliphatic group. Granules which comprise polyolefin copolymers are also included.

Preferred polyolefins are polyethylenes (PE), polypropylenes (PP), poly-1-butenes (PB), polyisobutenes and poly-4-methyl-1-pentenenes, and also copolymers of ethylene and propylene (ie. random copolymers and polyolefin rubbers), terpolymers of ethylene, propylene and hydrocarbons which contain two or more non-conjugated double bonds (ie. polyolefin elastomers) and mixtures of PP, rubber and PE, which are prepared, for example, by coextrusion (extruder blends) or in situ (C2/C3 reactor blends).

The novel process may be used with particular advantage on pipe materials made from polyethylene or polypropylene, in particular on PP materials which have an MFI (230/5) of from 0.4 to 2 dg/min and an ethylene content of from 0.0 to 11% by weight and are in the form of granules. These materials are supplied by various polyolefin producers and may be pigmented or unpigmented.

Depending on the application, the polyolefin granules used according to the invention may also contain additives, for example stabilizers, plasticizers, colorants, agents to protect against the action of light, flame retardants, antioxidants or nucleating agents, and/or fillers, for example chalk, talc, mica, glass fiber or glass beads.

Possible apparatus for carrying out the deodorization of the polyolefin granules are extraction columns, flow tubes, filter screens, mixing vessels, pressure vessels, silos and fluidized-bed reactors, but preferably mixing vessels, pressure vessels or silos. All of the apparatus which can be used according to the invention share the feature that the polyolefin granules are subjected to a steam treatment, in particular to a steam distillation or steam extraction in the apparatus. Air or nitrogen may be added to the steam here. Possible versions of the novel process are described in the examples. A characteristic feature of the deodorization process is the treatment of granules. However, the process can also be used to deodorize plastic moldings.

To judge the odor-impairment or taste-impairment by each type of polyolefin granule, the threshold value for odor or taste (TVOT) is determined in an odor or taste test. The detailed specification is laid out in Example 2.

The deodorized polyolefin granules may be used to produce hollow bodies, piping, packaging materials, packaging films, filters, hygiene fabrics, casings for white goods (e.g. coffee machines) and polyolefin sheets for the construction of equipment. The deodorized polyolefin granules are particularly suitable for producing supply lines for cold and hot water for drinking, water tanks, drinking cups and food packaging.

The polyolefin molding compositions may be brought into their desired final form by usual processes, such as compression molding, casting, calendaring, extruding, blow molding, injection molding, etc.

EXAMPLES

1. Production of Polypropylene (PP) Granules

The following examples of the process were carried out with PP granules commonly used to produce PP pipes and produced according to Examples 1 and 2 of the German

US 6,218,504 B1

3

Patent Application 19606510.0 (1996). These granules were regranulated in air in a twin-screw extruder at 300° C., then dried at 100° C. in a stream of nitrogen and then regranulated two further times.

2. Determination of the Threshold Value for Odor or Taste

The granules are firstly rinsed for 30 minutes with mains water. 8.5 g of wet granules are weighed out into a 250 ml Erlenmeyer flask. The flask is filled with test water (=mains water) to a volume of 250 ml and heated to 70° C. in a water bath. A sample of the mains water is put aside as zero sample. The granules are stirred in the Erlenmeyer flask with a magnetic stirring bar for 4 h at 70° C. Test water and granules are separated by filtering, and the test water is brought to 25° C.

The following dilutions were prepared:

Dilution 1: 100% test water

Dilution 2: 50% test water/50% zero sample

Dilution 3: 25% test water/75% zero sample

Dilution 4: 12.5% test water/87.5% zero sample

Odor test: The odor of each dilution is sampled by at least three people and their subjective perception is noted in each case. The TVOT is determined using Table 1 below. For example, the result is TVOT1 if at dilution 1 there is slight impairment by odor and dilutions 2 to 4 have no odor. The result is TVOT2-4 if at dilutions 1 and 2 there is severe impairment by odor and dilutions 3 and 4 have no detectable odor.

Taste test: Instead of an odor test, a taste test is undertaken on the test water and the perception noted in each case. The assessment with the grades TVOT0 to TVOT16 is likewise made according to Table 1.

TABLE 1

Determination of the TVOT

TVOT	Dilution 1	Dilution 2	Dilution 3	Dilution 4
0*	none			
1*	slight	none		
1-2	severe	none		
2	severe	slight	none	
2-4		severe	none	
4			slight	none
4-8			severe	none
8				slight
8-16				severe

*Samples assessed TVOT0 or TVOT1 are counted as not having a significant taint and are designated "nst". Granules thus designated are particularly suitable for producing supply lines for drinking water.

3. Gray PP granules produced according to Example 1 were placed in an apparatus which consists of a vertical cylindrically shaped stainless steel tube, with a diameter of 11.9 cm and a height of 103 cm. The apparatus is provided with a steam supply, an opening for nitrogen and a condenser, and with equipment for measuring temperature, pressure and amounts of nitrogen and steam. The stainless steel tube can be heated electrically from the outside. Granules are placed in the apparatus and it is then flushed with nitrogen and heated to 100° C. Nitrogen and steam are then introduced from below, the nitrogen being preheated to about 90° C. The gaseous mixture (steam and nitrogen) passed out of the apparatus overhead, and was discarded. After a specified time, the pressure in the apparatus was released; cold nitrogen (23° C.) was passed through the apparatus, and it was cooled. The apparatus was then opened, and the PP granules were removed.

Execution examples:

Experiments 3(a)-(c): variation of the amount of nitrogen

Experiments 3(f)-(g): variation of the duration of treatment

4

Experiments 3(h)-(i): variation of the temperature and steam pressure

Experiments 3(j)-(k): variation of the amount of steam and the duration of treatment

Experiment 3(l): replacement of the nitrogen by air

The precise experimental data are given in Table 2.

The individual samples of PP granules from Example 3, and also untreated PP granules as a reference sample, were dried in a stream of nitrogen at 120° C. in a drying cabinet. An odor test was then carried out. The TVOT determined are given in the last column of Table 2.

5. The procedure of Example 3 was followed, but instead of the gray PP granules, unpigmented PP granules were used. The experimental data are given in Table 3.

6. The individual samples of PP granules from Example 5, and also untreated PP granules as a reference sample, were dried in a manner similar to that of Example 4 and subjected to an odor test. The TVOT determined are given in the last column of Table 3.

7. The procedure of Example 3(e) was followed, but 60% of the steam/nitrogen mixture, after it had passed through the apparatus, was reintroduced into the apparatus from below. The remaining 40% was discarded as exhaust gas. The PP granules were assessed in a manner similar to that of Example 4; the test result was TVOT0 (nst).

8. The granules from Example 1 were placed in a deodorizing apparatus which consists of a vertical cylindrically shaped container, with a diameter of 2 m, a height of 6 m and a volume of 38 m³, with a steam supply, an opening for hot air, a condenser, temperature measurement, pressure measurement and measurement of the amounts of hot air and steam. The container can be heated electrically from the outside. After the granules had been placed in the apparatus, it was heated to 100° C. with hot air and by introducing low-pressure steam. A pressure of 180 mbar became established. Hot air and low-pressure steam were introduced from below. The air was preheated to about 90° C. After a specified time, the pressure in the apparatus was released; nitrogen was passed through the apparatus, and it was cooled. The PP granules were discharged downward from the apparatus into a Gala dryer and from there into a vibrating screen dryer. The precise experimental data are as follows:

Deodorization apparatus:

Fresh steam:	2500 kg/h
Hot air:	700 kg/h
Water:	100 kg/h
Temperature (steam):	125° C.
Temperature PP granules bed:	100° C.
Gauge pressure:	180 mbar
Time:	12 h
Steam usage:	0.5 kg of steam/kg of PP
Dryer:	
Throughput:	6000 kg/h
Moisture before Gala dryer:	3-4% water
Moisture after Gala dryer:	1000 ppm water

The TVOT of the granules was determined according to Example 2. The test result was TVOT0 (nst).

9. The experiment of Example 8 was repeated in the same apparatus. The apparatus was operated continuously. The residence time was adjusted to 12 h. Further experimental data are as follows:

US 6,218,504 B1

5

6

Deodorization apparatus:	
Fresh steam:	2500 kg/h
Hot air:	700 kg/h
Temperature (steam):	125° C.
Temperature PP granules bed:	100° C.
Gauge pressure	180 mbar
Time:	12 h
Steam usage:	0.5 kg of steam/kg of PP
Dryer:	
Throughput:	6000 kg/h
Moisture before Gala dryer:	about 0.7% water
Moisture after Gala dryer:	1000 ppm water

The TVOT of the granules was determined according to Example 2

Result of the odor test: TVOTO (ast)
 Result of the taste test: TVOTO (nsc)

TABLE 2

Overview of experiments in Examples 3 and 4

Experiment	Amount [kg]	Time [h]	Amount of nitrogen [l at S.T.P/h]	Amount of steam [l/h]	Temperature [° C.]	Pressure [bar]	TVOT
Reference	—	—	—	—	—	—	8-16
a	2	4	0	1.6	105	1	2
b	2	4	500	1.6	105	1	0
c	2	4	750	1.6	105	1	0
d	2	4	1000	1.6	105	1	0
e	2	4	1500	1.6	105	1	0
f	4	2	300	1.4	105	1	1-2
g	4	2	500	1.4	105	1	1-2
h	4	2	100	1.6	120	2	0
i	4	2	300	1.6	120	2	0
j	4	2	1500	2.4	120	2	0
k	4	5	200	0.4	120	2	0
l	2	4	Air: 1500	1.6	105	1	0

Overview of experiments in Examples 5 and 6

Experiment	Amount [kg]	Time [h]	Amount of nitrogen [Nl/h]	Amount of steam [l/h]	Temperature [° C.]	Pressure [bar]	TVOT
Reference	—	—	—	—	—	—	8-16
a	2	4	0	1.6	105	1	2
b	2	4	500	1.6	105	1	0

TABLE 2-continued

c	2	4	750	1.6	105	1	0
d	2	4	1000	1.6	105	1	0
e	2	4	1500	1.6	105	1	0
f	4	2	300	1.4	105	1	1-2
g	4	2	500	1.4	105	1	1-2
h	4	2	100	1.6	120	2	0
i	4	2	300	1.6	120	2	0
j	4	2	1500	2.4	120	2	0
k	4	5	200	0.4	120	2	0
l	2	4	Air: 1500	1.6	105	1	0

TVOTO = "ast".

We claim:

15 1. A process to deodorize polyolefin granules, which contain no units derived from diones, in an apparatus, which comprises firstly passing a gaseous mixture of steam and air, a gaseous mixture of steam and nitrogen, or pure steam around the polyolefin granules at from 80 to 150° C., where the amount of steam used is from 0.3 to 2 kg of steam per kg of polyolefin granules, and then returning some or all of the steam, the steam/air mixture or the steam/nitrogen mixture to the apparatus after it has passed through the apparatus.

20 2. The process of claim 1, wherein the duration of treatment is from 2 minutes to 48 hours.

25 3. The process of claim 1, wherein the temperature is from 90 to 130° C.

30 4. The process of claim 1, wherein the polyolefin granulates comprises polyolefin which is selected from the class encompassing polyethylene, polypropylene, poly-1-butene, polyisobutene, poly-4-methyl-1-pentene, copolymers of ethylene and propylene, terpolymers of ethylene, propylene and other hydrocarbons, mixtures of polypropylene, rubber and polyethylene and mixtures of the constituents mentioned above.

35 5. The process of claim 1, wherein the polyolefin granulates comprise polypropylene having an MFI (230/5) of from 0.4 dg/min to 2 dg/min and from 0 to 11% by weight of polyethylene.

40 6. A process to coat or to produce shaped objects, wherein the material used is polyolefin granulates treated according to the process of claim 1.

45 7. A process to coat or to produce shaped objects for the domestic goods sector and for the construction of equipment, wherein the material used is polyolefin granulates treated according to the process of claim 1.

8. A process to coat or to produce containers or piping, wherein the material used is polyolefin granulates treated according to the process of claim 1.

50 9. The process of claim 2, wherein the duration of treatment is from 1 to 10 hours.

10. The process of claim 1, wherein the polyolefin granules are polyethylene or polypropylene.

* * * * *

D2a

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-52918

(43) 公開日 平成9年(1997)2月25日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	片内整理番号	FI	技術表示箇所
C08F 210/16	MJQ		C08F 210/16	MJQ
5/00	MFL		5/00	MFL

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全6頁)

(21) 出願番号 特願平7-208121
 (22) 出願日 平成7年(1995)8月9日

(71) 出願人 000003300
 東ソー株式会社
 山口県新南陽市開成町4560番地
 (72) 発明者 古田 啓
 三重県四日市市大井手2丁目3-23
 (72) 発明者 伊達 浩太郎
 三重県四日市市別名3丁目4-1
 (72) 発明者 小楠 進彦
 三重県四日市市羽津戊746-36

(54) 【発明の名称】 臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体を得る。

【解決手段】 メタロセン触媒存在下、共重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、

(a) 30~150℃の空気または不活性ガスによって、0.03~3m³/hrの流量で0.5~72時間乾燥、および/または (b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001~0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5~30時間浸漬する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンとを共重合して得られる樹脂をエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、

(a) 30～150℃の空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および/または(b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前/乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はエチレン・ α -オレフィン共重合体に関し、詳しくは、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートあるいは医療用容器などの用途に適する臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン・ α -オレフィン共重合体は、主用途の包装材料として、易ヒートシーラ性、内容物に対する安全性、衛生性などに優れていることから、包装材料の最内面に使用されることが多い。しかし、エチレン・ α -オレフィン共重合体には、未反応モノマー、重合系や触媒に添加された各種溶剤、重合時に副生した各種低分子量化合物などの重合操作に由来する揮発成分が残留し、それによって加工時の発煙、目やに、臭気の発生原因となるばかりか、加工後の包装材料にまで臭気が残る場合がある。このような材料を食品の包装に使用すると、エチレン・ α -オレフィン共重合体から発生した臭気が移行して、食品の香りだけでなく味をも損なうことになるため、特に包装材料として使用する場合は、臭気を低減させる必要がある。また、チーグラ型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体の臭気の低減方法として、例えば、重合操作の際における乾燥を十分に行う方法、溶媒で抽出する方法、造粒時に脱気する方法、熱風によって加熱する方法などが知られている。しかし、チーグラ型触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、これらいずれの方法によっても臭気成分の除去が困難であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法の提供を目的とするものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、メタロセ

ン触媒存在下で重合して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体を極めて容易に臭気の少ないものとしてできること、およびその中の揮発成分の含有量と臭気の強さとの間には相関があることを見出し、本発明に到達した。

【0005】すなわち、本発明は、メタロセン触媒存在下、エチレンと炭素数3～20の α -オレフィンを共重合して得られる樹脂をエチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり、(a) 30～150℃の空気または不活性ガスによって、0.03～3m³/hrの流量で0.5～72時間乾燥、および/または(b) 30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の熱水で、0.001～0.5m³/hrの流量の空気または不活性ガスを導入して、0.5～30時間浸漬し、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによって測定した炭素数12以下の揮発成分の総量(ノルマルヘキサン換算)の乾燥前/乾燥後の値(Q)を200以上にすることを特徴とするエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法に関する。

【0006】以下、本発明の詳細について説明する。

【0007】本発明に用いられるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば、以下に例示するような公報に開示されている方法によって製造することができる。

【0008】特開昭60-35006号公報、特開昭60-35007号公報、特開昭60-35008号公報、特開昭61-296008号公報、特開昭63-22804号公報、特開平3-163008号公報、特開昭58-19309号公報、特開昭60-862号公報、特開昭63-61010号公報、特開昭63-152608号公報、特開昭63-264606号公報、特開昭63-280703号公報、特開昭64-6003号公報、特開平1-95110号公報、特開平3-62806号公報、特開平1-259004号公報、特開昭64-45406号公報、特開昭60-106808号公報、特開昭60-137911号公報、特開昭63-501369号公報、特開昭61-221207号公報、特開平2-22307号公報、特開平2-173110号公報、特開平2-302410号公報、特開平1-129003号公報、特開平1-210404号公報、特開平3-66710号公報、特開平3-70710号公報、特開平1-207248号公報、特開昭63-222177号公報、特開昭63-222178号公報、特開昭63-222179号公報、特開平1-12407号公報、特開平1-301704号公報、特開平1-319489号公報、特開平3-74412号公報、特開昭61-264010号公報、特開平1-275609号公報、特開昭63-251405号公報、特開昭64-74202号公報、特開平2-41303号公報、特開平1-31488号公報、特開平3-56508号公報、特開平3-70708号公報、特開平3-

70709号公報、特開平4-8704号公報、特開平4-11604号公報、特開平4-213305号公報、特開平5-310829号公報、特開平5-320242号公報、特開平6-228222号公報、EP0612769号公報などが挙げられる。

【0009】このエチレン・ α -オレフィン共重合体は、例えば、シクロペンタジエニル誘導体を含む有機遷移金属(I)と、これと反応してイオン性の錯体を形成する化合物(II)および/または有機金属化合物(III)からなる触媒の存在下で、エチレン単独またはエチレンと炭素数3~20の α -オレフィンを共重合することにより製造できるが、これらに限定されるものではない。

【0010】炭素数3~20の α -オレフィンとしては、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-オクタデセン、1-ナノデセン、1-エイコセン、ステレンなどを挙げることができ、これらのうち1種または2種以上を共重合に用いることができる。

【0011】また、上記のエチレン・ α -オレフィン共重合体の形態は特に制限はなく、重合操作によって得られた粉末、それを造粒して得られたペレット、各種の方法によって成形して得られた容器、フィルム、シート、その他の成形品などのいづれであってもよい。

【0012】また、本発明の効果を損なわない程度の範囲で、必要に応じて、他の樹脂、酸化防止剤、帯電防止剤、ブロッキング防止剤、滑剤、光安定剤、紫外線吸収剤、無機・有機充填剤、造粒剤、透明化剤、着色剤、有機過酸化物、触媒中和剤、可塑剤等の一般に熱可塑性プラスチックに用いられる添加剤を使用してもよい。

【0013】メタロセン触媒を使用して得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、チーグラ型触媒を使用して得られたものよりも組成分布が狭いため、臭気の原因となる低分子量成分の残存量が少なく、また、重合活性が高いために残留溶媒量が少なく、容易に臭気の少ないものにすることが可能である。

【0014】重合方法については、メタロセン触媒存在下で重合が行われれば、いづれの方法を用いてもよく、例えば、高压重合法における重合は、重合体を溶液状態に維持し、かつ重合活性を高めるために120℃以上、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ重合活性を低下させないために300℃以下の温度で、500kgf/cm²G以上の圧力で行うのが好ましい。また、気相重合法における重合は、共重合体が粉体状態であることから高温は好ましくなく、100℃以下であることが必要であり、重合温度の下限は特に限定されない

が、重合活性を高めるために50℃以上が好ましい。また、重合活性を高めるために、予めオレフィンにより予備重合せしめた触媒成分と有機アルミニウム化合物およびイオン化イオン性化合物を用いて行うのが好ましい。また、溶液重合法における重合は、重合温度は、共重合体が溶液状態であることおよび重合活性を上げることを考慮して、120℃以上であることが必要である。重合温度の上限は特に限定されないが、分子量低下の原因となる連鎖移動反応を抑え、かつ触媒効率を低下させないために300℃以下が好ましい。また、重合時の圧力については特に限定されないが、重合活性を上げるために大気圧以上が好ましい。

【0015】臭気の改善されたエチレン・ α -オレフィン共重合体を得るには、製造工程の中で、粉末の乾燥を十分に行う方法、炭化水素溶媒で洗浄する方法、ペレットに造粒する工程において、押出機に脱気設備を設け、溶融時に脱気する方法、また、該脱気に際し、水を添加し、脱気効果を高める方法、さらにまた、ホッパードライヤーなどによりペレットを再度熱風下で乾燥する方法や熱水にペレットを浸漬する方法などがあり、特にホッパードライヤーでの熱風乾燥や熱水にペレットを浸漬する方法が効果的である。

【0016】熱風によって乾燥する方法においては、特に限定されるものではないが、例えば、ホッパードライヤーにエチレン・ α -オレフィン共重合体のペレットを入れ、エチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり0.03~3m³/hr、好ましくは0.05~2m³/hrの熱風を0.5~72時間、好ましくは1~48時間送風し、熱風を30~150℃、好ましくは共重合体の軟化点より10℃低い温度に加熱することによって行えばよく、送風する媒体としては、通常、空気または不活性ガスが用いられるが、好ましくは空気である。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、72時間を越えるとサイロ数が増加し、生産上好ましくない。また、処理温度が30℃未満では十分な効果が得られず、150℃を越えるとホッパードライヤー中で共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。熱風量が0.03m³/hrより少ない場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、3m³/hrより多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。

【0017】また、熱水に浸漬する方法においては、特に限定されるものではないが、浸漬させる熱水の温度は、30℃以上エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点未満の温度であり、通常、30℃以上130℃以下、好ましくは40℃以上100℃以下で浸漬させる。浸漬させる熱水の量は、通常、処理されるエチレン・ α -オレフィン共重合体と同容量以上が用いられるが、好ましくは2倍量以上が用いられる。処理時間は特に制限がなく、熱水の温度および熱水中に導入する気体量により適

時調整されるが、通常、0.5～30時間、好ましくは1～12時間である。熱水中に導入する気体としては、空気、不活性ガス等の一般的な気体を用いられるが、好ましくは空気または空気と不活性ガスとの混合気体を用いられ、導入量は、エチレン・ α -オレフィン共重合体1kgあたり0.001～0.5 m^3/hr 、好ましくは0.03～0.3 m^3/hr の範囲である。上記処理温度が30℃未満では十分な効果が得られず、エチレン・ α -オレフィン共重合体の融点以上では共重合体の融着を引き起こすので好ましくない。また、浸漬させる熱水量がエチレン・ α -オレフィン共重合体と同容量より少ない場合には、共重合体が熱水で十分に浸漬されないため十分な効果が得られない。また、導入気体量が0.001 m^3/hr より少ない場合には、揮発成分の拡散が不十分となるため十分な効果が得られない。また、0.5 m^3/hr より多い場合には、生産効率が悪くなるため好ましくない。処理時間が0.5時間未満では、十分な低臭化効果が得られず、また、30時間を超えると生産効率が悪くなるため、生産上好ましくない。

【0018】さらに、上記2つの処理方法を併用してもよい。

【0019】上記の処理方法により臭気の改善を行うに際しては、炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量を指標とし、該総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上になるように各処理条件を設定すれば、十分な臭気改善を達成することができる。

【0020】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィーによる臭気の測定）本発明のメタロセン触媒存在下で重合して得られる臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体は、ヘッドスペースガスクロマトグラフィーで測定した炭素数12以下の炭化水素からなる揮発成分の総量（ノルマルヘキサン換算）の乾燥前／乾燥後の値（Q）が200以上のものである。この値が200以上であれば、該共重合体から発生する臭気や該共重合体で包装された内容物へ移行する臭気は、人の嗅覚では感じとれないか、または気にならない程度のものであることができる。

【0021】

【発明の実施の形態】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0022】エチレン・ α -オレフィン共重合体が含有する揮発成分は、密閉容器内の該共重合体を窒素雰囲気下150℃で60分加熱後、気相部をヘッドスペースガスクロマトグラフィーにより分析することによって行った。

【0023】ヘッドスペースガスクロマトグラフィー測定および臭気評価条件の詳細は、次のとおりである。

【0024】（ヘッドスペースガスクロマトグラフィー

測定）エチレン・ α -オレフィン共重合体の測定は、以下の①～④の条件に従って行った。

【0025】①装置

ヘッドスペースガスクロマトグラフィー：島津GC9A

②カラム

充填剤：クロマトパッキング社ULBON-HP

キャピラリー：内径0.53mm、長さ15m

③測定試料

試料量：7g（窒素雰囲気下で精秤）

試料ビン：ガラス製（容量20cc）

④ガスクロマトグラフィーの条件

保温温度：150℃

保温時間：60分

カラム初期温度：45℃

カラム初期時間：10分

カラム昇温速度：10℃/分

カラム最終温度：250℃

カラム最終時間：10分

気化室温度：150℃

シリンジ温度：150℃

検出器極性：1

検出器レンジ：1

周期：70分

上記の①～④の条件で測定を行い、炭素数12以下の炭化水素の総ピーク面積を揮発分の総量とし、定量は、ノルマルヘキサン換算で行った。

【0026】（ペレットの臭気評価）ペレット100gを500ccのガラス製試料ビンに充填し、密封した後、室温で24時間放置し、10名のパネラーにより、臭いの強さを判定した。パネラーにおける判定基準は、

0：全く臭わない

1：わずかに臭う

2：はっきり臭う

3：激しく臭う

とし、10名の合計値で評価した。

【0027】（フィルムの臭気評価）ペレット10kgを直径50mmのインフレーション装置にて、成形温度160℃で厚さ50 μm のフィルムとした。フィルム50gを2cm平方に切り出し、500ccのガラス管に充填、密封した後、40℃のオープンにて60分間加熱した。その後、室温まで冷却し、上記パネラーによる同様の判定を行った。

【0028】（水充填フィルムの味覚評価）上記フィルムの臭気評価用に成膜したフィルムを20cm平方に切り出し、2枚を重ねて8方をヒートシールし、袋を作成した。この袋にミネラルウォーター50mlを充填し、残る1方をヒートシールして密封袋とした後、5℃の冷蔵庫に3日間保存し、味覚評価用サンプルとした。3日後、各密封袋中のミネラルウォーターをガラス製のコップに入れ、上記パネラーによる味覚評価を行った。判定基

準は、元のミネラルウォーターの味覚と比較して、

0：全く異なる

1：わずかに違う

2：はっきり違う

とし、10名の合計値で表した。

【0029】実施例1

高温高压重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を $900\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ に、1-ヘキセン濃度を37.4モル%になるように設定した。そして、反応器を1500rpmで撹拌した。一方、別の容器でシクロペンタジエニル誘導体を含有する有機遷移金属化合物(I)としてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液に、有機金属化合物(II)としてトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液をアルミニウムがジルコニウム当たり250倍モルになるように加えた。さらに、前記触媒成分と反応してイオン性の錯体を形成する化合物(III)としてN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート(IV)のトルエン溶液をホウ素がジルコニウム当たり2倍モルになるように加えて触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を $120\text{ cm}^3/\text{時間}$ の速度で反応器に連続的に供給し、反応器の温度を 165°C になるように設定して重合を行いポリマーを得た。続いて、上記ポリマー100重量部に対して、イルガノックス1076[日本チバガイギー製]を0.15重量部、IRGAFOS P-EPQ FF[日本チバガイギー製]を0.03重量部、IRGAFOS 168[日本チバガイギー製]を0.08重量部、ニュートロン S[日本精化製]を0.04重量部、シルトンPF-6[水沢化学工業製]を0.2重量部添加し、ヘンシェルミキサーで混合後、単軸押出機で熔融混練し、冷却しペレット化した。その後、ホッパードライヤーにペレットを装入し、 60°C で48時間、送風媒体として空気を用いて熱風乾燥を行い、上記ペレットをヘッドスペースガスクロマトグラフィー分析により測定した結果、Q値は252であった。同ペレットの臭いの評価を行った結果、臭気レベルは4であった。また、同ペレットをフィルム化し、臭いの評価を行った結果、臭気レベルは3であった。また、同フィルムを製袋し、水を充填し、味覚評価を行ったところ、味覚レベルは3であった。その結果を表1に示す。

【0030】実施例2

重合温度を 140°C 、1-ブテンを64.1モル%とし、 40°C で24時間処理を行った以外は、実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0031】実施例3

ペレット化した後、 60°C の熱水に共重合体1kgに対して $0.3\text{ m}^3/\text{hr}$ の空気を導入しながら12時間浸

漬し、その後、乾燥器に導入して 40°C で12時間乾燥を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0032】実施例4

【予備重合触媒の調製】500mlのガラスフラスコに、シリカ(表面積 $126\text{ m}^2/\text{g}$ 、細孔径282オングストローム、細孔容積 1.13 cc/g 、 700°C 、5時間焼成)1.29gとトルエン30mlを加え懸濁状にした。そこへメチルアルミノキサン(8.12モル/l)5.04mlを加え、室温で1時間撹拌した。その後、エチレンビス(インデニル)ジルコニウムジクロライドのトルエン溶液(0.0019モル/l)108mlを加え、室温で30分間撹拌した。次いで、デカン85mlを加え、エチレンを常圧で導入し、 30°C で7時間予備重合を行った。予備重合終了後、ブリッジフィルターにより溶液を除去し、ヘキサン200mlで洗浄を5回行った。この結果、シリカ1gに対してジルコニウム0.0097ミリモル、アルミニウム7.04ミリモルおよびポリエチレン16.3gを含有する予備重合触媒が得られた。

【0033】【重合】内容積2lのステンレススチール製電磁撹拌式オートクレーブ内を窒素で置換し、 200°C で20時間乾燥した食塩200gを触媒の分散媒として入れ、内温を 75°C に調整した。次いで、上記で調整した予備重合触媒(ジルコニウム2.5マイクロモルに相当)とトリイソブチルアルミニウム1.5ミリモルおよびN,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート12.5マイクロモルを混合したものをオートクレーブへ挿入した。直ちに1-ブテンを内圧が $0.1\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ となるように導入した。続いてエチレングスを導入し、オートクレーブ内圧が $8\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ となるように連続的にエチレングスを加えながら 80°C で30分間重合を行った。重合終了後冷却し、未反応ガスを追い出して生成ポリマーと食塩の混合物を取り出した。この混合物を純水で洗浄し、食塩を溶解除去した後に乾燥し、ポリマーを得た。その後は、 60°C で24時間処理を行った以外は実施例1に従って行った。その結果を表1に示す。

【0034】実施例5

溶媒としてIPソルベント1620(出光石油化学製)600mlを1l反応器に加え、これに1-ヘキセン20mlを加え、反応器の温度を 150°C に設定した。そして、この反応器に圧力が $20\text{ kgf/cm}^2\text{G}$ となるようにエチレンを供給した。一方、別の容器においてジフェニルメチレン(シクロペンタジエニル)(フルオレニル)ジルコニウムジクロライド0.5マイクロモルをトルエンに溶解し、そこにトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液(トリイソブチルアルミニウム20wt%)をアルミニウム換算12.5マイクロモル加えて1時間撹拌した。次に、この混合物をN,N-ジメチルア

ニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ポレート 1.0 マイクロモルをトルエン 1 ml に溶解した溶液に加えて 10 分間攪拌し、ここで得られた混合物を密素圧で前記反応器に供給した。混合物を反応器に供給した後、150℃に保持したまま反応器を 1500 rpm で 1 時間攪拌し、共重合反応を行わせ、得られた反応生成物を真空下、100℃で 6 時間乾燥し、ポリマーを得た。その後は、実施例 1 に従って行った。その結果を表 1 に示す。

【0035】実施例 6

実施例 1 の方法に従ってペレット化し、ホッパードライヤーにペレットを投入し、60℃で共重合体 1 kg に対して 0.1 m³/hr の空気を導入して 48 時間熱風乾燥を行った。その後、60℃の熱水に共重合体 1 kg に対して 0.03 m³/hr の空気を導入しながら 12 時間浸漬した後、乾燥器に導入して 40℃で 12 時間乾燥を行った。その結果を表 1 に示す。

【0036】比較例 1

高温高圧重合用に装備された反応器を用いて重合を行った。まずエチレンおよび 1-ヘキセンを連続的に反応器に圧入し、全圧を 800 kgf/cm²G に、1-ヘキセン濃度を 45.2 モル% になるように設定した。そして、反応器を 1500 rpm で攪拌した。別の容器でチ

ーグラ型触媒とトリエチルアルミニウムをそのモル比が Al/Ti=3 になるようにノルマルヘプタンに溶解して触媒溶液を得た。その後、得られた触媒溶液を反応器に連続的に供給し、反応温度を 220℃になるように設定して重合を行いポリマーを得た。空気の導入量を 2.0 m³/hr とした以外は実施例 1 に従って行った。その結果を表 1 に示す。

【0037】比較例 2

ホッパードライヤーで 240 時間熱風乾燥を行った以外は比較例 1 に従って行った。その結果を表 1 に示す。

【0038】比較例 3

ペレット化した後、60℃の熱水に共重合体 1 kg に対して 0.3 m³/hr の空気を導入しながら 12 時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して 40℃で 12 時間乾燥を行った以外は比較例 1 に従って行った。その結果を表 1 に示す。

【0039】比較例 4

比較例 1 で処理を行った後、60℃の熱水に共重合体 1 kg に対して 0.3 m³/hr の空気を導入しながら 12 時間浸漬し、その後、乾燥器に導入して 40℃で 12 時間乾燥を行った。その結果を表 1 に示す。

【0040】

【表 1】

	モノマー	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	臭気処理条件				Q 値	ペレット 臭気評価	フィルム 臭気評価	味覚評価
				方法	時間 (hr)	導入気流量 (空気-m ³ /hr)	温度 (℃)				
実施例 1	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	252	4	3	3
実施例 2	C4	3.0	0.895	※1	24	0.1	40	750	2	2	2
実施例 3	C6	3.2	0.917	※2	12	0.03	60	210	4	4	4
実施例 4	C4	0.01	0.923	※1	24	0.1	60	232	4	3	3
実施例 5	C6	0.5	0.920	※1	48	0.1	60	313	3	2	3
実施例 6	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	950	2	1	1
				※2	12	0.03	60				
比較例 1	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	20	16	14	13
比較例 2	C6	2.0	0.920	※1	240	2.0	60	125	12	11	11
比較例 3	C6	2.0	0.920	※2	12	0.3	60	9.8	16	15	14
比較例 4	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	35	15	13	13
				※2	12	0.3	60				

※1：ホッパードライヤー処理

MFRおよび密度は、JIS K6760 に準拠して測定した。

※2：熱水浸漬処理

C4：1-ブテン、C6：1-ヘキセン

【0041】

【発明の効果】本発明のエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法は、その中に含まれる炭素数 12 以下の炭化水素からなる揮発成分の総量を Q 値が 200 以上になるように処理を行うことにより、臭気を少なくすることができるという効果を有するものであり、本発明の製

造方法によれば、臭気の少ないエチレン・ α -オレフィン共重合体を極めて容易に製造することができる。そのため、本発明により得られるエチレン・ α -オレフィン共重合体は、特に食品用容器、食品包装用フィルム、シートおよび医療容器などに適し、実用上極めて有用である。

JP,09-052918,A [DETAILED DESCRIPTION]

Page 1 of 7

D26

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.*** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to the method of manufacturing ethylene and an alpha olefin copolymer suitable for the use of a food-grade container, the film for food packing, a sheet, or a medical container with few bad smells, especially in detail about ethylene and an alpha olefin copolymer.

[0002]

[Description of the Prior Art]Since ethylene and an alpha olefin copolymer are excellent in ** heat-sealing nature, the safety to contents, health nature, etc. as wrapping of typical application, it is used for the innermost side of wrapping in many cases. However, to ethylene and an alpha olefin copolymer. The volatile constituent originating in polymerization operation of the various low molecular weight compounds etc. which carried out the byproduction at the time of the various solvents added by the unreacted monomer, the polymerization system, and the catalyst and a polymerization may remain, and a bad smell may remain even in the wrapping not only after becoming a generation cause of the emitting smoke at the time of processing, a discharge from the eyes, and a nasty smell but processing by it. Since the bad smell generated from ethylene and an alpha olefin copolymer will shift and not only the scent of foodstuffs but the taste will be impaired when such a material is used for a package of foodstuffs, to use it especially as wrapping, it is necessary to reduce a bad smell. The method of fully performing desiccation in the case of polymerization operation, the method of extracting with a solvent, the method of deaerating at the time of a granulation, the method of heating by a hot wind, etc. are known, for example as a reducing method of the bad smell of the ethylene and the alpha olefin copolymer produced by polymerizing under Ziegler type catalyst existence. However, removal of the odor component was difficult for the ethylene and the alpha olefin copolymer produced by polymerizing under Ziegler type catalyst existence by any method of these.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]This invention aims at offer of the manufacturing method of ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells.

[0004]

[Means for Solving the Problem]This invention persons found out that ethylene and an alpha olefin copolymer produced by polymerizing under metallocene catalyst existence can be made into what has a few bad smell very easily, and that correlation was between content of a volatile constituent in it, and strength of a bad smell, and reached this invention.

[0005]Resin produced by this invention carrying out copolymerization of ethylene and the alpha olefin of the carbon numbers 3-20 under metallocene catalyst existence Namely, per 1 kg of ethylene and alpha olefin copolymers, (a) With 30-150 ** air or inactive gas, by a flow of 0.03-3-m³/hr with hot water of less than the melting point of 0.5 to 72-hour desiccation, and/or (b) not less than 30 ** ethylene and an alpha olefin copolymer, Air or inactive gas of a flow of 0.001-0.5-m³/hr is introduced, It is immersed for 0.5 to 30 hours, and is related with a manufacturing method of ethylene and an alpha olefin copolymer making or more into 200 a value (Q) after desiccation of a total amount (normal hexane conversion) of a with a carbon number of 12 or

less measured with headspace gas chromatography volatile constituent before desiccation.

[0006] Hereafter, details of this invention are explained.

[0007] Ethylene and an alpha olefin copolymer used for this invention can be manufactured by a method currently indicated by gazette which is illustrated below, for example.

[0008] JP,60-35006,A, JP,60-35007,A, JP,60-35008,A, JP,61-296008,A, JP,63-22804,A, JP,3-163008,A, JP,58-19309,A, JP,60-862,A, JP,63-61010,A, JP,63-152608,A, JP,63-264606,A, JP,63-280703,A, JP,64-6003,A, JP,1-95110,A, JP,3-62806,A, JP,1-259004,A, JP,64-45406,A, JP,60-106808,A, JP,60-137911,A, the Patent Publication Showa No. 501369 [63 to] gazette, JP,61-221207,A, JP,2-22307,A, JP,2-173110,A, JP,2-302410,A, JP,1-129003,A, JP,1-210404,A, JP,3-66710,A, JP,3-70710,A, JP,1-207248,A, JP,63-222177,A, JP,63-222178,A, JP,63-222179,A, JP,1-12407,A, JP,1-301704,A, JP,1-319489,A, JP,3-74412,A, JP,61-264010,A, JP,1-275609,A, JP,63-251405,A, JP,64-74202,A, JP,2-41303,A, JP,1-31488,A, JP,3-56508,A, JP,3-70708,A, JP,3-70709,A, JP,4-8704,A, JP,4-11604,A, JP,4-213305,A, JP,5-310829,A, JP,5-320242,A, JP,6-228222,A, EP No. 0612769 gazette, etc. are mentioned.

[0009] Organic transition metal (I) in which this ethylene and alpha olefin copolymer contain a cyclopentadienyl derivative, for example, the bottom of existence of a catalyst which consists of compound (II) and/or organic metallic compound (III) which react to this and form a complex of ionicity — ethylene — although it can manufacture by independent or carrying out copolymerization of ethylene and the alpha olefin of the carbon numbers 3-20, it is not limited to these.

[0010] As alpha olefin of the carbon numbers 3-20, propylene, 1-butene, 4-methyl-1-pentene, a 3-methyl-1-butene, 1-pentene, 1-hexene, 1-octene, 1-nonene, 1-decene, 1-undecene, 1-dodecene, 1-tridecene, 1-tetradecene, 1-pentadecene, 1-hexadecene, 1-heptadecene, 1-octadecene, 1-nanodecene, 1-eicosene, styrene, etc. can be mentioned, and one sort or two sorts or more can be used for copolymerization among these.

[0011] Gestalten of above-mentioned ethylene and alpha olefin copolymer may be any, such as powder which restriction in particular does not have and was obtained by polymerization operation, a pellet produced by corning it, a container produced by fabricating by various kinds of methods, a film, a sheet, and other mold goods.

[0012] In the range of a grade which does not spoil an effect of this invention, if needed Other resin, Additive agents generally used for thermoplastics, such as an antioxidant, a spray for preventing static electricity, an antiblocking agent, lubricant, light stabilizer, an ultraviolet ray absorbent, inorganic matter and an organic bulking agent, a nucleating agent, a rarefaction agent, colorant, organic peroxide, a catalyst neutralizer, and a plasticizer, may be used.

[0013] Ethylene and an alpha olefin copolymer obtained using a metallocene catalyst, Since [with little / since composition distribution is narrower than what was obtained using a Ziegler type catalyst / and / ullage of a low molecular weight constituent leading to a bad smell] polymerization activity is high, there are few amounts of residual solvents and it is possible to make it easily what has a few bad smell.

[0014] If a polymerization is performed under metallocene catalyst existence about a polymerization method, may use which method, for example, a polymerization in a high-pressure-polymerization method, In order to suppress a chain transfer reaction leading to not less than 120 ** and a molecular weight fall in order to maintain a polymer to solution states and to improve polymerization activity, and not to reduce polymerization activity, it is preferred that a pressure more than 500 kgf/cm²G performs at temperature of 300 ** or less. Since a copolymer of a polymerization in gas phase polymerization process is powder state voice, it is required to be 100 ** or less undesirably [an elevated temperature], and although a minimum in particular of polymerization temperature is not limited, in order to improve polymerization activity, not less than 50 ** is preferred. In order to improve polymerization activity, it is preferred to carry out using a catalyst component, an organoaluminum compound, and an ionized ionic compound which carry out precuring by an olefin beforehand. A polymerization in a solution polymerization method needs to be not less than 120 ** in consideration of polymerization temperature raising that copolymers are solution states and polymerization activity. Although a maximum in particular of

polymerization temperature is not limited, in order to suppress a chain transfer reaction leading to a molecular weight fall and not to reduce catalyst efficiency, 300 °C or less is preferred.

Although not limited in particular for a pressure at the time of a polymerization, in order to raise polymerization activity, more than atmospheric pressure is preferred.

[0015] In order to obtain ethylene and an alpha olefin copolymer in which a bad smell has been improved, In a method of fully drying powder in a manufacturing process, a method of washing with a hydrocarbon solvent, and a process carried on a pellet, Form deaeration equipment in an extrusion machine and a method of deaerating at the time of melting and this deaeration are faced, A method which water is added, and there are a method of heightening the deaeration effect, a method of drying a pellet under a hot wind again with a hopper dryer etc. further again, a method of immersing a pellet in hot water, etc., and immerses a pellet especially in hot air drying and hot water in a hopper dryer is effective.

[0016] Especially in a method of drying by a hot wind, although not limited, For example, a pellet of ethylene and an alpha olefin copolymer is put into a hopper dryer, 0.03–3 m³/hr per kg of ethylene and alpha olefin copolymer, Preferably a hot wind of 0.05–2 m³/hr 0.5 to 72 hours, Although air or inactive gas is usually used as a medium which ventilates preferably for 1 to 48 hours, should just carry out and ventilates by heating a hot wind to 30–150 °C and a desirable temperature lower 10 °C than softening temperature of a copolymer, it is air preferably. If low bromination effect in which processing time is sufficient in less than 0.5 hour is not acquired and 72 hours is exceeded, the number of silos increases and it is not desirable on production. Since weld of a copolymer will be caused in a hopper dryer if effect with treatment temperature sufficient at less than 30 °C is not acquired but 150 °C is exceeded, it is not desirable. When there are few amounts of hot winds than 0.03 m³/hr, since being spread of a volatile constituent becomes insufficient, sufficient effect is not acquired. When more than 3 m³/hr, since productive efficiency worsens, it is not desirable.

[0017] Although not limited, temperature of hot water made immersed is the temperature of less than the melting point of not less than 30 °C ethylene and an alpha olefin copolymer, and is made usually preferably immersed below not less than 40 °C 100 °C not less than 30 °C 130 °C or less especially in a method of immersing in hot water. Although ethylene and an alpha olefin copolymer by which quantity of hot water made immersed is usually processed, and more than the capacity are used, 2 times the amount or more is used preferably. Although processing time in particular does not have restriction and it is adjusted timely by quantity of gas introduced into temperature of hot water, and hot water, it is usually 1 to 12 hours preferably for 0.5 to 30 hours. Although general gases, such as air and inactive gas, are used as a gas introduced into hot water, a gaseous mixture of air or air, and inactive gas is used preferably — an introduction amount — 0.001–0.5 m³/hr per kg of ethylene and alpha olefin copolymer — it is the range of 0.03–0.3 m³/hr preferably. Since effect with the above-mentioned treatment temperature sufficient at less than 30 °C is not acquired but weld of a copolymer is caused above the melting point of ethylene and an alpha olefin copolymer, it is not desirable. When there are few amounts of hot water made immersed than ethylene and an alpha olefin copolymer, and the capacity, since a copolymer is not fully immersed with hot water, sufficient effect is not acquired. When there is less introductory quantity of gas than 0.001 m³/hr, since being spread of a volatile constituent becomes insufficient, sufficient effect is not acquired. When more than 0.5 m³/hr, since productive efficiency worsens, it is not desirable. Since productive efficiency will worsen if low bromination effect in which processing time is sufficient in less than 0.5 hour is not acquired and 30 hours is exceeded, it is not desirable on production.

[0018] The two above-mentioned disposal methods may be used together.

[0019] It faces improving a bad smell with the above-mentioned disposal method, and a total amount of a volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less hydrocarbon is made into an index, and if each processing condition is set up so that a value (Q) after desiccation of this total amount (normal hexane conversion) before desiccation may become 200 or more, sufficient bad smell improvement can be attained.

[0020](Measurement of a bad smell by headspace gas chromatography) Ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells acquired by polymerizing under metallocene catalyst existence of this invention, Values (Q) after desiccation of a total amount (normal hexane conversion) of a volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less measured with headspace gas chromatography hydrocarbon before desiccation are 200 or more things. If this value is 200 or more, a bad smell which shifts to contents packed with a bad smell generated from this copolymer or this copolymer can be made into a thing of a grade which cannot understand or is not worried by people's sense of smell.

[0021]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, although an example explains this invention still in detail, this invention is not limited to these examples.

[0022] The volatile constituent which ethylene and an alpha olefin copolymer contain was performed, when the 60-minute heating back analyzed this copolymer in a well-closed container and it analyzed a gas phase portion with headspace gas chromatography at 150 ** under a nitrogen atmosphere.

[0023] The details of headspace-gas-chromatography measurement and a bad smell evaluation condition are as follows.

[0024] (Headspace-gas-chromatography measurement) Measurement of ethylene and an alpha olefin copolymer was performed according to the conditions of following ** - **.

[0025] ** device headspace-gas-chromatography: — Shimazu GC9A** column-packing-material: — chromatography packing company ULBON-HP capillary tube: — 0.53 mm in inside diameter, and amount of length 15m** test portion samples 7g (it weighs precisely under a nitrogen atmosphere)

Sample bottle: Glass (capacity of 20 cc)

** Condition insulation temperature of gas chromatography : 150 ** incubation time : initial temperature [of a 60 minute column]: — 45 ** column initial time: — 10-minute column heating-rate: — a part for 10 **/— column terminal temperature: — 250 ** column last time: — 10-minute vaporizing chamber temperature: — 150 ** syringe temperature: — 150 ** detector polarity: — 1 detector range: — one cycle: — it measuring on condition of ** of the 70-minute above - **, and, The total peak area of with a carbon number of 12 or less hydrocarbon was made into the total amount of volatile matter content, and a fixed quantity was performed by normal hexane conversion.

[0026] (Bad smell evaluation of a pellet) After filling up 500-cc glass sample bottles with the pellet 100g and sealing it, it allowed to stand at the room temperature for 24 hours, and stinking thing strength was judged by ten persons' panelist. the judging standard in a panelist — 0: — it does not stink at all — 1: — 2: which stinks slightly — 3: which stinks clearly — it presupposed that it stinks violently and ten persons' total value estimated.

[0027] (Bad smell evaluation of a film) With an inflation apparatus 50 mm in diameter, 10 kg of pellets were used as the 50-micrometer-thick film with the molding temperature of 160 **. After starting 50 g of films to 2-cm square and filling up and sealing to a 500-cc glass tube, it heated for 60 minutes in 40 ** oven. Then, it cooled to the room temperature and the same judgment by the above-mentioned panelist was performed.

[0028] (Taste evaluation of a water restoration film) The film which formed membranes to bad smell evaluation of the above-mentioned film was started to 20-cm square, the methods of three were heat sealed for two sheets in piles, and the bag was created. After having filled up this bag with 50 ml of mineral WOTA, heat sealing the method of one which remains and using it as a sealing bag, it saved for three days in a 5 ** refrigerator, and was considered as the sample for taste evaluation. Mineral WOTA in [of three days after] each sealing bag was put into glass glasses, and taste evaluation by the above-mentioned panelist was performed. comparing a judging standard with the taste of original mineral WOTA — 0: — it is not different at all — 1: — 2: which is slightly different — supposing that it is different clearly — ten persons' total value — a table — the bottom.

[0029] It polymerized using the reactor with which the example 1 high-temperature-high-pressure polymerization was equipped. Ethylene and 1-hexene were first pressed fit in the

reactor continuously, and it set up total pressure set to 900 kgf/cm²G and become 37.4-mol% about 1-hexene concentration. And the reactor was agitated at 1500 rpm. As organotransition metal compound (I) which contains a cyclopentadienyl derivative with another container on the other hand, to the toluene solution of diphenylmethylene (cyclopentadienyl) (fluorenyl) zirconium dichloride. As organic metallic compound (III), the toluene solution of triisobutylaluminum was added so that aluminum might become a 250 time mol per zirconium. As compound (II) which reacts to said catalyst component and forms the complex of ionicity, the toluene solution of N,N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate was added so that boron might become a double mol per zirconium, and the catalyst solution was obtained. Then, the obtained catalyst solution was continuously supplied to the reactor at the rate of 120-cm³ / time, it polymerized by having set up the temperature of the reactor become 165 **, and polymer was obtained. IRUGA NOx 1076 [Ciba-Geigy Japan make] to the polymer 100 above-mentioned weight section Then, 0.15 weight sections, IRGAFOS P-EPQ FF [Ciba-Geigy Japan make] 0.03 weight sections, They are 0.08 weight sections and a neutron about IRGAFOS 168[Ciba-Geigy Japan make]. S 0.04 weight section and siluton PF-6 [0.2-weight section] [the product made from the Mizusawa chemical industry] was added, with the Henschel mixer, after mixing, melt kneading was carried out, it cooled and the [Nippon Fine Chemical make] was pelletized with the single screw extruder. Then, Q value was 252, as a result of supplying a pellet to a hopper dryer, performing hot air drying at 60 ** for 48 hours, using air as an air blasting medium and measuring the above-mentioned pellet by headspace-gas-chromatography analysis. As a result of performing stinking thing evaluation of the pellet, the bad smell level was 4. As a result of film-izing the pellet and performing stinking thing evaluation, the bad smell level was 3. The taste level was 3, when the film was manufactured, it was filled up with water and taste evaluation was performed. The result is shown in Table 1.

[0030]140 ** and 1-butene were made into 64.1-mol % for example 2 polymerization temperature, and it carried out according to Example 1 except having performed 24 time processings at 40 **. The result is shown in Table 1.

[0031]After pelletizing example 3, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and carried out according to Example 1 except having introduced into the oven and having performed desiccation at 40 ** after that, for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0032]1.29 g of silica (surface area 126m²/g, the pole diameter of 282 Å, pore volume 1.13 cc/g, 700 **, 5-hour calcination) and 30 ml of toluene were added to the example 4 [adjustment of precuring catalyst] 500ml glass flask, and it was made suspended state. 5.04 ml of toluene solutions (3.12 mol/(l.)) of methyl aluminoxane were added there, and it agitated at the room temperature for 1 hour. Then, 108 ml of toluene solutions (0.0019 mol/(l.)) of ethylene bis (indenyl)zirconium dichloride were added, and it agitated for 30 minutes at the room temperature. Subsequently, 85 ml of Deccan was added, ethylene was introduced by ordinary pressure, and precuring was performed at 30 ** for 7 hours. The bridge filter removed the solution after the end of precuring, and it washed 5 times by 200 ml of hexane. As a result, the precuring catalyst which contains zirconium 0.0097 millimol, aluminum 7.04 millimol, and the polyethylene 16.3g to 1 g of silica was acquired.

[0033][Polymerization] Nitrogen replaced the inside of the product electromagnetic-stirring type autoclave made from a stainless steel with a content volume of 2 l, the salt 200g dried at 200 ** for 20 hours was put in as carrier fluid of a catalyst, and the internal temperature was adjusted to 75 **. It ranks second, What mixed precuring catalyst [which was adjusted above] (equivalent to zirconium 2.5 micromole) and triisobutylaluminum 1.5 millimol and N, and N-dimethyl anilinium tetrakis (pentafluorophenyl) borate 12.5 micromole was inserted in autoclave. Promptly, 1-butene was introduced so that internal pressure might be set to 0.1 kgf/cm²G. Then, ethylene was introduced, and the polymerization was performed for 30 minutes at 80 **, adding ethylene continuously so that autoclave internal pressure may be set to 8 kgf/cm²G. It cooled after the end of a polymerization, the unconverted gas was driven out, and the mixture of

produced polymer and salt was taken out. Pure water washed this mixture, salt was dried after carrying out dissolution removal, and polymer was obtained. After that, according to Example 1, it carried out except having performed 24 time processings at 60 **. The result is shown in Table 1.

[0034]IP solvent 1620 (product made from Idemitsu petrochemistry) 600ml is added to a 1l reactor as example 5 solvent, and it is 1-hexene to this. 20 ml was added and the temperature of the reactor was set as 150 **. And ethylene was supplied so that a pressure might be set to 20 kgf/cm²G at this reactor. On the other hand in another container, diphenylmethylenecyclopentadienyl (fluorenyl) zirconium dichloride 0.5 micromole is dissolved in toluene, there — the toluene solution (triisobutylaluminum 20wt%) of triisobutylaluminum — aluminum conversion 125 micromole — in addition, it agitated for 1 hour. Next, it is N,N-dimethylanilinium tetrakis(pentafluorophenyl) borate about this mixture. In addition to the solution which dissolved 1.0 micromole in 1 ml of toluene, it agitated for 10 minutes, and the mixture obtained here was supplied to said reactor by nitrogen pressure. After supplying a mixture to a reactor, agitated the reactor at 1500 rpm for 1 hour, holding at 150 **, the copolymerization reaction was made to perform, the acquired resultant was dried at 100 ** under the vacuum for 6 hours, and polymer was obtained. After that, it carried out according to Example 1. The result is shown in Table 1.

[0035]It pelletized in accordance with the method of example 6 Example 1, the pellet was supplied to the hopper dryer, the air of 0.1-m³/hr was introduced to 1 kg of copolymers at 60 **, and hot air drying was performed for 48 hours. Then, after being immersed for 12 hours, introducing the air of 0.03-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, it introduced into the oven and desiccation was performed at 40 ** for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0036]It polymerized using the reactor with which the comparative example 1 high-temperature-high-pressure polymerization was equipped. Ethylene and 1-hexene were first pressed fit in the reactor continuously, and it set up total pressure set to 800 kgf/cm²G and become 45.2-mol% about 1-hexene concentration. And the reactor was agitated at 1500 rpm. It dissolved in the normal heptane and the catalyst solution was obtained so that the mole ratio might be set to aluminum/Ti=3 in a Ziegler type catalyst and triethylaluminum with another container. Then, the obtained catalyst solution was continuously supplied to the reactor, it polymerized by having set up reaction temperature become 220 **, and polymer was obtained. According to Example 1, it carried out except having set the introduction amount of air to 2.0-m³/hr. The result is shown in Table 1.

[0037]According to the comparative example 1, it carried out except comparative example 2 hopper dryer having performed hot air drying for 240 hours. The result is shown in Table 1.

[0038]After pelletizing comparative example 3, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and carried out according to the comparative example 1 except having introduced into the oven and having performed desiccation at 40 ** after that, for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0039]After processing by the comparative example 4 comparative example 1, it was immersed for 12 hours, introducing the air of 0.3-m³/hr into 60 ** hot water to 1 kg of copolymers, and after that, it introduced into the oven and desiccation was performed at 40 ** for 12 hours. The result is shown in Table 1.

[0040]

[Table 1]

	モノマー	MFR (g/10分)	密度 (g/cm ³)	低臭化処理条件				Q 値	ペレット 臭気評価	フィルム 臭気評価	味覚評価
				方法	時間 (hr)	導入気体量 (空気-cc/hr)	温度 (°C)				
実施例1	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	252	4	3	3
実施例2	C4	3.0	0.895	※1	24	0.1	40	750	2	2	2
実施例3	C6	3.2	0.917	※2	12	0.03	60	210	4	4	4
実施例4	C4	0.01	0.923	※1	24	0.1	60	232	4	3	3
実施例5	C6	0.5	0.920	※1	48	0.1	60	313	3	2	3
実施例6	C6	3.2	0.917	※1	48	0.1	60	950	2	1	1
				※2	12	0.03	60				
比較例1	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	20	16	14	13
比較例2	C6	2.0	0.920	※1	240	2.0	60	135	12	11	11
比較例3	C6	2.0	0.920	※2	12	0.3	60	9.8	16	15	14
比較例4	C6	2.0	0.920	※1	48	2.0	60	35	15	13	13
				※2	12	0.3	60				

※1：ホッパードライヤー処理

MFRおよび密度は、JIS K6760に準拠して測定した。

※2：熱水浸漬処理

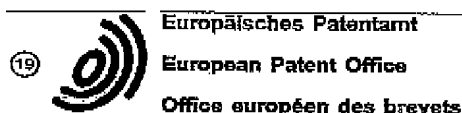
C4：1-ブテン、C6：1-ヘキセン

[0041]

[Effect of the Invention] The manufacturing method of the ethylene and the alpha olefin copolymer of this invention, By processing so that Q value may become 200 or more, the total amount of the volatile constituent which consists of with a carbon number of 12 or less contained in it hydrocarbon, It has the effect that it can lessen [bad smell], and according to the manufacturing method of this invention, ethylene and an alpha olefin copolymer with few bad smells can be manufactured very easily. Therefore, especially the ethylene and the alpha olefin copolymer obtained by this invention fit a food-grade container, the film for food packing, a sheet, a medical care container, etc., and is very useful practically.

[Translation done.]

D3

⑪ Publication number: **0 683 176 A1**

⑫ **EUROPEAN PATENT APPLICATION**

⑲ Application number: **95303163.0**⑤① Int. Cl.⁶: **C08F 6/00, C08F 2/34, C08F 10/00**⑳ Date of filing: **10.05.95**③① Priority: **16.05.94 FR 9406221**④③ Date of publication of application: **22.11.95 Bulletin 95/47**⑥④ Designated Contracting States: **BE DE ES FR GB IT NL SE**⑦① Applicant: **BP Chemicals Limited**
Britannic House
1 Finsbury Circus
London EC2M 7BA (GB)⑥④ **BE DE ES GB IT NL SE**⑦① Applicant: **BP CHEMICALS S.N.C.**
Tour Neptune
la Défense 1,
20, Place de Seine
F-92400 Courbevoie (FR)⑥④ **FR**⑦② Inventor: **Chapman, Geoffrey, BP Chemicals S.N.C., Centre de Recherches, Service Propriété Ind., BP No. 6 F-13117 Laveran (FR)**
Inventor: **Grenouiller, Bruno, BP Chemicals S.N.C., Centre de Recherches, Service Propriété Ind., BP NO. 6 F-13117 Laveran (FR)**
Inventor: **Lae, Stephen Kevin, BP Chemicals Ltd, Britannic House, 1 Finsbury Circus London EC2M 7BA (GB)**
Inventor: **Power, Michael Bernard, BP Chemicals Ltd, Britannic House, 1 Finsbury Circus London, EC2M 7BA (GB)**⑦④ Representative: **Hymers, Ronald Robson**
BP International Limited,
Patents & Agreements Division,
Chertsey Road
Sunbury-on-Thames, Middlesex, TW16 7LN (GB)⑤④ **Process for polymerising olefin in gas phase.**

⑤⑦ The present invention relates to a process for continuously manufacturing ethylene (co-)polymer in a gaseous phase in a polymerization zone through which passes an essentially gaseous reaction mixture comprising the (co-)monomers(s). In addition the process comprises transferring a mixture (A) formed by the gaseous reaction mixture and the solid (co-)polymer in a depressurization zone, and separating the mixture (A) into a solid phase (B) and a gaseous phase (C) returned into the polymerization zone. The solid phase (B) is subjected to (1) at least one non-deactivating flushing with respect to the active catalytic residues, and subsequently (2) a deactivating flushing with a gaseous mixture of nitrogen, water and oxygen. The (co-)polymer thus obtained has very low contents of unreacted (co-)monomer(s) and volatile organic compounds, and exhibits a high whiteness index and a long thermal stability with time.

EP 0 683 176 A1

EP 0 683 176 A1

The invention relates to a process for the continuous manufacture of ethylene (co)polymers and possibly of at least one alpha-olefin by catalytic (co)polymerization in a polymerization zone in a gaseous phase.

In a (co-)polymerization process in a gaseous phase, the monomers and comonomers if any may remain occluded in the porous (co-)polymer particles and dissolved in particular in the amorphous parts of the (co-)polymer, in particular when the comonomers are relatively heavy alpha-olefins comprising, for example, from 5 to 8 carbon atoms and which are used in particular in the manufacture of linear low-density polyethylene. In the manufacture of high-density polyethylene, a relatively high polymerization temperature and a large amount of hydrogen used as chain-limiting agent may promote secondary hydrogenation reactions, in particular forming organic compounds of low volatility, containing, for example, from 4 to 12 carbon atoms. Moreover, alkanes of relatively low volatility containing, for example, from 4 to 10 and preferably from 5 to 8 carbon atoms, may be used as inert constituents in processes for the polymerization of olefins in a gaseous phase with a view to improving the production. These organic compounds and alkanes of low volatility may also remain occluded and dissolved in the porous polyolefin particles. It is generally essential to remove from the (co-)polymers produced, the unconverted (co)monomers, the organic compounds and the alkanes of relatively low volatility for ecological and economic reasons, but also for safety reasons. All these compounds constitute a load on the environment, they are capable of forming explosive mixtures in the presence of atmospheric oxygen and they adversely affect the quality of the products due to the risk of the prolongation of an uncontrolled residual polymerization outside the polymerization zone. The absence of recovering and recycling of these compounds, in particular of the unconverted (co)monomers, would have the effect of substantially increasing the price of the polyolefins.

Moreover, it is desirable to manufacture polyolefins of a quality which is stable with time irrespective of the low amounts of catalytic residues contained in the polyolefins and to avoid an inopportune and uncontrolled prolongation of a residual polymerization after transfer of the polymer out of the polymerization zone. A polyolefin is sought which is both of stable and constant quality with time and of the highest possible whiteness.

The inventors of the present invention found themselves facing two apparently antagonistic problems. One of the problems possibly consisted in prolonging the process for the manufacture of the polyolefins by a suitable post-treatment in order to improve the reduction in the residual contents of unconverted (co)monomers and of organic compounds and alkanes of low volatility which are occluded and dissolved in the polyolefin particles. The other problem possibly consisted in continuously producing a polyolefin of improved quality, more stable and constant with time, despite the risks of fluctuations in the quality of the polymer which were due to the prolongation of the process by the said post-treatment.

American Patent No. 4,314,053 discloses an olefin polymerization process containing steps for deactivating the catalytic residues of the polymer and for reducing the oligomers contained in the polymer, in particular when the oligomers have a non-stereospecific nature as in polypropylene. The process includes flushing the polymer with an inert gas containing water and subsequently placing the polymer in contact with a gaseous mixture containing an inert gas, water and a third component chosen from oxygen, carbon monoxide, carbon dioxide, alcohols containing from 1 to 4 carbon atoms and alkene oxides containing from 2 to 4 carbon atoms.

A process has now been found for the (co)polymerization of ethylene in gaseous phase which allows the above-mentioned problems to be solved simultaneously. In particular, a simple process has been found allowing both an improvement in the reduction of the undesirable volatile organic compounds in the (co)polymers and the quality of the (co-)polymers such that their thermal stability and their whiteness, in particular during their conversion into finished products, and allowing the quality of the (co-)polymers produced continuously to be rendered more stable and constant with time.

A process has thus been found for the continuous manufacture of an ethylene (co)polymer by catalytic (co)polymerization of ethylene with possibly at least one comonomer in a polymerization zone, in a gaseous phase through which passes an essentially gaseous reaction mixture comprising ethylene and possibly at least the comonomer, at a pressure greater than atmospheric pressure, characterized in that the process additionally comprises:

- transferring a mixture (A) formed by the gaseous reaction mixture comprising the unconverted (co)monomer(s) and the solid (co)polymer containing active catalytic residues, from the polymerization zone to a depressurization zone, and
- separating the mixture (A), after reduction of the pressure, into a solid phase (B) and a gaseous phase (C) which is sent directly or indirectly into the polymerization zone, the solid phase (B) being subjected to:
 - (1) at least one non-deactivating flushing with a gas or a gaseous mixture which is substantially free from any poison with respect to the active catalytic residues, and subsequently
 - (2) a deactivating flushing with a gaseous mixture of nitrogen, water and oxygen.

The at least one non-deactivating flushing and subsequently the deactivating flushing are preferably car-

EP 0 683 176 A1

ried out continuously.

According to a particular aspect of the present invention, the process comprises a process for the continuous manufacture of ethylene (co)polymer and possibly of at least one olefinic comonomer by catalytic (co)polymerization of ethylene with possibly at least the olefinic comonomer, in a gaseous phase and at a pressure greater than ambient pressure, in particular at an absolute pressure of 0.5 to 5 MPa, and at a temperature below the melting point, preferably below the softening temperature of the (co)polymer, in particular at a temperature of 40 to 120°C, for example 60 to 120°C or 60 to 110°C, in a polymerization zone containing a mechanically stirred and/or fluidized bed and through which passes a gaseous reaction mixture comprising ethylene, hydrogen, at least one inert gas and possibly at least the olefinic comonomer, transfer of the mixture (A) formed by the (co)polymer powder in the form of porous particles containing the active catalytic residues and the gaseous reaction mixture accompanying the said powder in a depressurization zone, separation of the mixture (A), after reduction of the pressure, into a solid phase (B) and a gaseous phase (C), sending the gaseous phase (C) directly or indirectly to the polymerization zone, and at least two continuous, different and successive flushings of the solid phase (B), a first comprising at least one flushing using a non-deactivating gas and a second performed using a gas which is deactivating with respect to the active catalytic residues of the (co)polymer. More particularly, the solid phase (B) is continuously subjected, in the form of a powder consisting of porous particles, successively to at least two of these abovementioned flushings, the gaseous phase (D) resulting from the non-deactivating flushing preferably being sent, at least in part if not in total, directly or indirectly into the polymerization zone.

The (co)polymer is manufactured continuously in a gaseous phase in a polymerization zone which may contain a mechanically stirred and/or fluidized bed, through which passes an ascending stream of the gaseous reaction mixture comprising the olefinic (co)monomer(s) to be polymerized. Only part of the olefins polymerizes while passing through the bed, so the gaseous reaction mixture exiting the polymerization zone is sent back into the latter using a recycling circuit which generally comprises a compressor and at least one heat exchanger which is capable of removing the heat released on polymerization. It is preferred to use a polymerization zone containing a fluidized bed, for example such as described in European Patent Applications No. 0 351 068 and No. 0 352 022, and which is free from any means of mechanical stirring.

The gaseous reaction mixture preferably comprises ethylene, hydrogen and at least one inert gas which may be chosen from nitrogen and alkanes containing from 1 to 12, preferably from 2 to 8 and more particularly from 4 to 8 or from 5 to 8 carbon atoms, for example n-hexane, n-pentane and isopentane. The process is particularly suitable for a copolymerization of ethylene with at least one alpha-olefin, such that the gaseous reaction mixture additionally comprises at least one olefinic comonomer which may be chosen from alpha-olefins containing from 3 to 12, preferably from 4 to 10 and more particularly from 4 to 8 carbon atoms, for example chosen from propylene, 1-butene and preferably 1-pentene, 1-hexene, 4-methyl-1-pentene, 1-heptene and 1-octene, as well as at least one non-conjugated diene such as ethylidenenorbornene, 4-methyl-1,4-hexadiene, 2-methyl-1,5-hexadiene, 1,5-hexadiene, dicyclopentadiene and 1,4-hexadiene. The gaseous reaction mixture may thus contain in all cases a large proportion of saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons of relatively low volatility, such as alpha-olefins and alkanes containing in particular from 4 to 10, preferably from 5 to 8 carbon atoms. The heavy hydrocarbons may voluntarily be added as constituents of the gaseous reaction mixture and/or be formed in situ in the polymerization zone by secondary reactions, in particular by hydrogenation reactions. Under the temperature and pressure conditions existing in the polymerization zone, it may be observed that the saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons may be found partly absorbed within the porous (co-)polymer particles being formed and dissolved in particular in the amorphous parts of the (co-)polymer. It may thus be observed that in the polymerization zone, the proportion of saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons in the gaseous reaction mixture may be from 1 to 50%, preferably from 2 to 20% and more especially from 2 to 15% by volume. The proportion of saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons absorbed and dissolved in the solid (co)polymer present in the polymerization zone may be from 0.1 to 20%, preferably from 0.5 to 15%, by weight.

The gaseous reaction mixture preferably circulates within the polymerization zone, at a total pressure greater than ambient atmospheric pressure, for example an absolute total pressure of 0.5 to 5 MPa, preferably of 1 to 3 MPa, and at a temperature below the melting point, more especially below the softening temperature of the (co)polymer produced, for example at a temperature of 30 to 120°C, preferably of 40 to 110°C or of 60 to 105°C.

The (co)polymerization is generally performed by continuous or semi-continuous addition of a catalyst which is generally in the solid state and comprising at least one transition metal, such as titanium, vanadium, chromium, zirconium or hafnium. The catalyst may be chosen from catalysts of Ziegler-Natta type associated with a co-catalyst chosen from organometallic compounds of metals of groups I to III of the Periodic Classification of the Elements, for example organoaluminium and organozinc compounds, and also from heat-

EP 0 683 176 A1

activated chromium oxide-based catalysts. The catalyst also may be chosen from metallocene comprising a transition metal e.g. titanocene, chromocene, zirconocene or hafnocene. The catalyst may be supported on porous refractory oxides such as silica or alumina, or may be combined with solid magnesium compounds such as magnesium chloride, oxide or hydroxychloride or a magnesium alkoxide. A solid catalyst based on magnesium, on halogen, on titanium and/or on vanadium may in particular be used. The catalyst may also be used in the form of an olefin prepolymer.

The (co)polymer continuously produced in the polymerization zone may either be a homopolyethylene or a copolymer of ethylene with at least one alpha-olefin and possibly with a non-conjugated diene, such as the alpha-olefins and the dienes mentioned above. It may be a high-density polyethylene, in particular with a density of 0.94 to 0.97 g/cm³ or a linear low-density polyethylene, in particular with a density greater than or equal to 0.88 and less than 0.94 g/cm³, or alternatively an elastomeric copolymer of EPR or EPDM type, in particular with a density of less than 0.88 g/cm³ and more particularly with a density of 0.85 to 0.86 g/cm³. It is provided in the form of a powder consisting of porous particles with a weight average diameter D_w which may range from 400 to 3000, preferably from 500 to 2000 and more especially from 600 to 1500 μ m, and a relatively narrow particle size distribution such that the ratio of D_w to the number average diameter D_n of the particles is between 1 and 4, preferably between 1.1 and 3.5 and in particular from 1.2 to 3. The (co)polymer powder may be characterized by flow properties and may in particular be defined by a classification given in "Gas Fluidization Technology" edited by D. Geldart and published by A. Wiley-Interscience Publication/John Wiley & Sons (1986), chapter 3, pages 33 to 52: the powder may generally correspond, according to this classification, to the groups B and D in particular and preferably to group B. As noted above, under the conditions for polymerization, the (co)polymer powder may contain large amounts of absorbed and dissolved, saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons. It additionally contains active catalytic residues which may be identified in the form of transition metals and possibly of organometallic compounds such as organoaluminium and organozinc compounds. Their amounts are generally very low, such that the catalytic residues may remain in the final (co)polymer. In particular, the transition metal content in the (co)polymer produced is less than 20 parts per million (ppm) by weight, preferably from 1 to 15 and more particularly from 1 to 10 ppm, or even less than 1 ppm.

The mixture (A) formed by the (co)polymer powder and the gaseous reaction mixture accompanying the powder is transferred from the polymerization zone into a depressurization zone. The transfer may be performed continuously or, preferably, semi-continuously or intermittently, for example by isolating a determined volume of the mixture (A) withdrawn from the polymerization zone in an intermediate chamber fitted with valves, before transferring the said mixture into the depressurization zone. This may in particular be performed according to the method described in European Patent Application No. 0 250 169. The transfer is essentially carried out by difference in pressure between the polymerization and depressurization zones. The absolute pressure which governs in the depressurization zone is in the region of ambient atmospheric pressure, in particular a pressure of 0.1 to 0.4 MPa, preferably from 0.1 to 0.3 MPa, in particular from 0.11 to 0.25 MPa.

Separation of the mixture (A) into a solid phase (B) and a gaseous phase (C) may be preferably carried out continuously and may take place essentially by the pressure reduction in the depressurization zone, which pressure is brought to the abovementioned level. During the separation of the mixture (A), the temperature of the mixture is in the region of that of the temperature governing in the polymerization zone or slightly below this, for example a temperature of 30 to 115°C, preferably of 40 to 105°C or of 55 to 100°C. The solid phase (B) may be separated from the gaseous phase (C) simply by flowing out, for example by gravity, in the depressurization zone. Thus, the solid phase (B) may be recovered in the lower part of the depressurization zone. The gaseous phase (C) may essentially comprise the gaseous reaction mixture accompanying the (co)polymer powder during its transfer, as well as the constituents of the said gaseous reaction mixture and the possible saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons which are initially absorbed and dissolved in the powder and which are progressively degassed during the transfer and the separation in the depressurization zone. The gaseous phase (C) is preferably continuously returned directly or indirectly into the polymerization zone using, for example, a compressor. It may in particular be returned to any point of the recycling circuit of the gaseous reaction mixture.

The solid phase (B) separated from the gaseous phase (C) may essentially comprise the (co)polymer powder of the mixture (A) with a smaller amount of the constituents of the gaseous reaction mixture and of the possible saturated and/or unsaturated heavy hydrocarbons which have not yet been removed. Generally, when the solid phase is subjected to the operation consisting solely of the separation described above, the average residence time of the (co)polymer powder in the depressurization zone is preferably relatively short, because the powder contains active catalytic residues in an active polymerization atmosphere. The average residence time may be approximately from a few seconds to a few minutes, for example from 5 to 600 seconds, preferably from 10 to 300 or from 30 to 200 seconds. The solid phase (B) may generally have physical characteristics and flow properties which are similar to those defined above for the (co)polymer powder in the polymerization

EP 0 683 176 A1

zone.

The solid phase (B) is subsequently subjected preferably continuously to at least one non-deactivating flushing with a gas or a gaseous mixture which is substantially free from any poison with respect to the active catalytic residues. In particular, the content of poisons in the gas or in the gaseous mixture for flushing preferably cannot be greater than that of the gaseous reaction mixture circulating in the polymerization zone. Thus, it is generally estimated that the content of poisons such as water, oxygen, alcohols, carbon monoxide and carbon dioxide, in the gaseous reaction mixture is less than 2 parts by volume per million (vpm), preferably less than 1 vpm and more particularly less than 0.5 or even 0.1 vpm. The gas or the gaseous mixture for flushing may be chosen from nitrogen, the gaseous reaction mixture and one or more of the constituents of the said gaseous reaction mixture, preferably mixed with nitrogen. It is preferred to use the gaseous reaction mixture which circulates in the polymerization zone and some of which may be withdrawn in order to flush the solid phase (B) continuously. In this case, the gaseous reaction mixture may preferably be used at a temperature equivalent to or in the region of that of the polymerization zone, or possibly at a lower temperature obtained by prior cooling of the said mixture, for example a temperature of 20 to 110°C or of 45 to 105°C, preferably of 60 to 100°C. It may also be preferred to use one or more of the constituents, preferably the hydrocarbon constituents, of the gaseous reaction mixture, in particular ethylene, alpha-olefins and alkanes such as those mentioned above. In this case, it is preferred to use one or more of these constituents as a mixture with nitrogen, at a temperature which may be from 50 to 110°C, or from 45 to 105°C, preferably from 60 to 100°C. The proportion of nitrogen in the mixture may be from 30 to 90%, preferably from 40 to 80%, by volume.

Advantageously the gaseous phase (D) resulting from the nondeactivating flushing may preferably continuously be sent, at least partly if not totally, directly or indirectly into the polymerization zone. It may be sent to any point of the recycling circuit of the gaseous reaction mixture. It may also undergo a fractionation, for example by cooling: a light fraction may thus be separated from a heavy fraction in this gaseous phase, each of the fractions being sent, in the gaseous or liquid state, to identical or different points of the polymerization zone or of the recycling circuit of the gaseous reaction mixture.

According to a first advantageous variant of the process, the separation of the mixture (A) and the non-deactivating flushing may be performed simultaneously in the depressurization zone. In this case, the gaseous phases (C) and (D) are sent together, directly or indirectly, into the polymerization zone, for example into the recycling circuit of the gaseous reaction mixture, possibly after having undergone a fractionation as described above.

A second advantageous variant of the process may consist in performing the non-deactivating flushing and the separation of the mixture (A) in a distinct manner. In this case, the gaseous phase (D) resulting from the non-deactivating flushing may advantageously be at least partly recycled as a flushing gas in the said non-deactivating flushing. The recycling may include a fractionation of the gaseous phase (D), for example by cooling, allowing the separation of a light fraction in the gaseous state which is recycled as a flushing gas in the non-deactivating flushing, and a heavy fraction in the liquid state which can be sent directly or indirectly into the polymerization zone, for example to any point of the recycling circuit of the gaseous reaction mixture.

Another variant of the process may also consist in performing at least two non-deactivating flushings, the first flushing according to the first variant, followed by the second flushing according to the second variant.

The average residence time of the solid phase subjected to the non-deactivating flushing may be in total from 2 to 180 and preferably from 5 to 120 minutes. During the separation of the mixture (A), the average residence time of the solid phase (B) in the depressurization zone may become identical to that mentioned above when, according to the first variant, the separation of the mixture (A) is performed simultaneously with the non-deactivating flushing. The non-deactivating flushing may preferably be performed at a temperature greater than the dew point of the flushing gas and below the melting point, preferably at the softening point of the (co)polymer. In particular, the temperature may be from 40 to 110°C, preferably from 45 to 105°C or from 50 to 100°C. During the non-deactivating flushing, the absolute pressure may be in the region of or identical to that governing in the depressurization zone, in particular from 0.1 to 0.4 MPa, preferably from 0.1 to 0.3 MPa and more particularly from 0.11 to 0.25 MPa. When several non-deactivating flushings are performed, the temperature and pressure may be identical or different in each of the flushings.

Subsequently the solid phase resulting from the non-deactivating flushing is preferably continuously subjected to a deactivating flushing with a gaseous mixture of nitrogen, water and oxygen. The gaseous mixture essentially contains nitrogen and preferably very low amounts of water and oxygen. These amounts are preferably calculated relative to the (co)polymer subjected to the flushing, such that at least the majority of the catalytic residues of the (co)polymer is deactivated during this flushing. Thus, it is preferred for the water to be used in an amount of, for example, from 50 to 4000, preferably from 100 to 2000, parts by weight per million (ppm) relative to the (co)polymer flushed. It is also preferred for the oxygen to be used in an amount of, for example, from 5 to 1000 and preferably from 10 to 500 ppm relative to the (co)polymer flushed. The amounts

EP 0 683 176 A1

of water and of oxygen may depend upon the contents of active catalytic residues in the (co)polymer. It has also been observed that if the amount of water was too high, bubbles or "lenses" could appear in the (co)polymer at the moment of conversion into granules or into the finished products e.g. films. It has also been noticed that if excessive amounts of oxygen were used, a certain degradation of the (co)polymer, for example by cross-linking, could occur during the conversion. The deactivating flushing has a remarkable effect on the removal of the saturated and/or unsaturated hydrocarbons which are absorbed and dissolved in the (co)polymer.

The average residence time of the solid phase subjected to the deactivating flushing may be from 0.2 to 5 hours, preferably from 0.5 to 3 hours and more particularly greater than 1 hour and less than 3 hours. The deactivating flushing may preferably be performed at a temperature above the dew point of the gaseous mixture for flushing, and below the melting point, preferably at the softening point of the (co)polymer. In particular, the temperature may be from 35 to 105°C, preferably from 40 to 100°C or from 50 to 100°C. During the deactivating flushing, the absolute pressure may be identical to or in the region of that governing in the depressurization zone or in the non-deactivating flushing. In certain cases, it may be below or even above that governing in the non-deactivating flushing. It may, for example, be from 0.05 to 0.4 MPa, preferably from 0.1 to 0.3 MPa, in particular from 0.11 to 0.25 MPa.

The gaseous mixture for the deactivating flushing may advantageously be prepared by addition of oxygen or air to nitrogen or to a premixture of nitrogen and water, in particular using a compressor pump in which the carrier gas, sometimes also referred to as the vehicle gas, is nitrogen or the premixture. The dimensions of the compressor pump may be such that the flow rate for the addition of oxygen or of air is easily achieved without manipulation of a control valve. The advantage of the process appears when the carrier gas accidentally ceases to circulate, and when this cessation brings about an automatic arrest in the addition of oxygen or air. This appears as an important safety measure in order to avoid the production of gaseous mixtures with an explosive nature.

During the non-deactivating and/or the deactivating flushings, the flushing gas flows preferably counter-currently and continuously through the solid phase which may flow preferably by gravity. Flowing of the solid phase may advantageously take place according to one mode in a continuous dense phase, that is to say the flushing gas passing preferably continuously through the solid phase as an ascending current at a rate below the minimum fluidization rate, V_{mf} , of the solid phase, in particular a rate between $0.1 \times V_{mf}$ and $0.9 \times V_{mf}$, preferably between $0.1 \times V_{mf}$ and $0.8 \times V_{mf}$, for example an ascending rate of 1 to 10 cm/s or of 1 to 8 cm/s. This type of flushing is preferably used in each of the flushings of the process. The flushing gas is preferably continuously introduced into the lower part or the bottom of the downward flowing solid phase subjected to these flushings and e.g. contained in a vertical column. More particularly when in the deactivating flushing, the flushing gas flows countercurrently through the solid phase flowing downwards preferably by gravity, it is preferred to introduce separately and preferably continuously into the solid phase a portion or all of one or two constituent(s) of the flushing gas comprising a gaseous mixture of nitrogen, water and oxygen, and particularly at different levels of the downward flowing solid phase. Thus, it is preferred to introduce continuously into the solid phase flowing downwards e.g. by gravity a first mixture essentially comprising a gaseous mixture of nitrogen and oxygen preferably in the lower part or the bottom of the downward flowing solid phase, and at least a second mixture essentially comprising a gaseous mixture of nitrogen, water and optionally oxygen at a level higher than the introduction point of the first mixture. The (co-)polymer powder thus flushed is particularly dry and exhibits a low content of residual volatiles which would otherwise result in inferior product performance e.g. with formation of small "lenses" when the (co-)polymer is transformed into films.

The (co)polymer obtained by the process of the invention advantageously has an extremely low content of saturated and/or unsaturated hydrocarbons, such as ethylene or unconverted alpha-olefins and alkanes of low volatility. Simultaneously, by a synergy effect between the flushings and in particular the simultaneous use of water and oxygen which are diluted in nitrogen, a (co)polymer is obtained of remarkable whiteness and of a thermal stability such that, during the conversion into granules or into finished products, the characteristics of the (co)polymer such as the melt index or the weight-average molecular mass, virtually do not change or change very little. A reduction in the amount of known additives such as stabilizing agents or antioxidants may advantageously be performed during the conversion, without harming the thermal stability of the (co)polymer.

Measurement of the whiteness index (Wi) and the yellowing index (Yi-1) of the (co)polymers

The method used is that described by ASTM-E-313 for the whiteness index (Wi) and by ASTM-D-1925 for the yellowing index.

The colorimeter used is the "HUNTER-LAB D 25-9" ® automatic colorimeter with incorporated microprocessor, manufactured by HUNTERLAB.

It emerges from this method that when an increase in the degree of whiteness of a (co)polymer is observed,

EP 0 683 176 A1

the value of the index (W) increases whereas that of the index ($Y-1$) decreases.

Measurement of the melt index ($M_{2,16}$) of a (co)polymer

- 5 The melt index ($M_{2,16}$) is measured under a load of 2.16 kg, at 190°C, according to the method ASTM-D-1238 - condition E.

Measurement of the content of volatile organic compounds in the (co)polymers

- 10 Measurement of the content of volatile organic compounds in the (co)polymers is performed according to the "static head-space" extraction method as described in its general principle by B. Kolb et al. in "Chromatographia", Vol. 15, No. 9 (1982), pages 587-594 and Vol. 19 (1984), page 113. The method consists in placing a sample of 0.5 g of (co)polymer in the chamber with a volume of 22 ml of the "Head-Space PERKIN-ELMER HS-40"® apparatus manufactured by PERKIN-ELMER, and in heating to 100°C the sample enclosed in the
 15 chamber, in which a thermodynamic equilibrium becomes established between the gaseous phase and the solid phase. Some of the gaseous phase is then injected into a "PERKIN-ELMER AUTOSYSTEM"® reference gas chromatography apparatus manufactured by PERKIN-ELMER, and equipped with a "MEGA-BORE"® reference chromatography column manufactured by CHROMPACK and flame ionization detection. The measurement is expressed in micrograms of a volatile organic compound containing 2 to 12 carbon atoms per gram
 20 of (co)polymer, i.e. in parts per million (ppm) by weight.

The non-limiting examples which follow illustrate the present invention.

Example 1

- 25 A linear low-density polyethylene powder was produced by copolymerization of ethylene with 1-hexene in a fluidized bed reactor of diameter 0.75 m comprising a circuit for recycling the gaseous reaction mixture equipped with a compressor and a heat exchanger. The copolymerization was performed under an absolute pressure of 1.6 MPa and at a temperature of 80°C, in the presence of a catalyst of Ziegler-Natta type based on titanium, magnesium and chlorine, which is identical to that used in Example 1 of French Patent No. 2,405,961. The
 30 gaseous reaction mixture used for the copolymerization contained (% by volume) 30% of ethylene, 5% of 1-hexene, 9% of hydrogen and 56% of nitrogen. The copolymer thus obtained had a density of 0.916 g/cm³ and a melt index, $M_{2,16}$, of 2.7 g/10 minutes. The copolymer powder had an apparent density of 0.32 g/cm³ and consisted of particles with a weight-average diameter of approximately 1000 µm. At the moment of its withdrawal from the reactor, the powder contained approximately 6% by weight of unconverted 1-hexene, which
 35 was absorbed and dissolved in the copolymer. The powder additionally contained active catalytic residues, in particular 15 ppm of titanium.

- The copolymer powder accompanied by part of the gaseous reaction mixture was transferred according to a semi-continuous mode and at a flow rate of 60 kg/h from the reactor into an intermediate chamber fitted with rotating valves, as described in EP-A-0 250 169, and then into a depressurization zone governed by an
 40 absolute pressure of 0.127 MPa. The powder flowed out by gravity in the depressurization zone, whereas a gaseous phase separated from it. Simultaneously, a non-deactivating flushing was performed continuously in the depressurization zone by introducing, into the lower part of the said zone, some of the gaseous reaction mixture passing through the polymerization zone, which was withdrawn in the recycling circuit, as flushing gas, at a temperature of 80°C. The flushing gas passed in countercurrent to the powder, which flowed out by gravity
 45 according to a dense continuous phase mode. It circulated at a flow rate of 10 Nm³/h and at an ascending rate below the minimum rate of fluidization of the powder.

- The gaseous phase resulting from the separation and from the non-deactivating flushing of the powder was sent via a compressor into the recycling circuit and consequently into the fluidized bed reactor. The average residence time of the powder in the depressurization zone was approximately 5 minutes and the temperature of the powder was approximately 75°C.
 50

- The powder was subsequently continuously transferred from the depressurization zone to the top of a column of diameter 0.4 m and of height 8 m, ending in a conical base pointing downwards. The powder was introduced continuously into this column by a rotating valve at a flow rate of 60 kg/h in order to undergo a deactivating flushing. The temperature of the powder in the column was 65°C and the absolute pressure was
 55 0.115 MPa. The powder settled out towards the bottom of the column according to a dense continuous phase regime. A gaseous mixture consisting of nitrogen and small amounts of water and oxygen was produced by successive additions of water and air to nitrogen by means of a compressor pump, and was preheated to 80°C before being introduced into the base of the column. Various amounts of water and of oxygen used in the gas-

EP 0 683 176 A1

eous mixture are mentioned in Table 1. The gaseous mixture used as deactivating flushing gas was introduced continuously at a flow rate of 10 kg/h and rose in the column in countercurrent to the powder. The powder exited continuously at the base of the column by means of a rotating valve. The average residence time of the powder in the column was 2.5 hours.

Table 2 indicates the residual contents of volatile organic compounds in the copolymer following entry into and exit from the deactivating flushing column.

The copolymer powder exiting the column was converted into granules using an "APV MP 2065" ® granulator manufactured by APV Baker Ltd.

During the granulation, various additive compositions (antioxidants, stabilizing agents) were added to the copolymer.

- a composition M containing, by weight relative to the copolymer:

1000 ppm of calcium stearate,

300 ppm of "IRGANOX 1010" ® manufactured by CIBA-GEIGY, and

800 ppm of "IRGAFOS PEPQ" ® sold by CIBA-GEIGY;

- a composition N containing, by weight relative to the copolymer:

500 ppm of calcium stearate,

150 ppm of "IRGANOX 1010" ® and

400 ppm of "IRGAFOS PEPQ" ®.

Table 3 shows the change in melt index of the copolymer before and after granulation, as well as the whiteness and yellowing indices for the granules obtained.

Analysis of Tables 2 and 3 shows that, according to the process of the invention, the residual contents of volatile organic compounds were extremely low, and that simultaneously the copolymer had a very high thermal stability during the granulation and a remarkable whiteness, even when the additives were reduced (antioxidants, stabilizing agents) as in the composition N. The very high thermal stability is shown by the very low variation in the melt index, $MI_{2.16}$, of the copolymer before and after granulation, even when the composition N of low formulation was used.

Table 1 :

Conditions of the deactivating flushing				
Test	Flow rate of air	Proportion of oxygen relative to the copolymer	Flow rate of water	Proportion of water relative to the copolymer
A (comparative)	0	0	24 g/h	400 ppm
B	20 Nl/h	100 ppm	18 g/h	300 ppm

Table 2 :

Residual contents of volatile C ₂ to C ₁₀ organic compounds in the copolymer before and after the deactivating flushing						
Test	Condition	C ₂	C ₄	C ₆	C ₈	C ₁₀
B	before	5 ppm	10 ppm	5000 ppm	100 ppm	15 ppm
B	after	0 ppm	0.4 ppm	5 ppm	10 ppm	10 ppm

EP 0 683 176 A1

Table 3 :

Properties of the copolymer before and after granulation				
Property	Test A (comparative)	Test B	Test A (comparative)	Test B
MI _{2,16} before granulation	2.7	2.7	2.7	2.7
Composition (antioxidant, stabilizing agent)	M	M	N	N
MI _{2,16} after granulation	2.1	2.5	2.1	2.6
Wi	59	64	52	65
Yt-t	1.4	0.1	4.3	-0.35

Example 2

The process was performed exactly as in Example 1, except that the 1-hexene was replaced by 4-methyl-1-pentene and the gaseous reaction mixture contained (% by volume) 37% of ethylene, 7% of hydrogen, 10% of 4-methyl-1-pentene and 46% of nitrogen. The copolymer thus obtained had a density of 0.918 g/cm³ and a melt index, MI_{2,16}, of 0.9 g/10 minutes. The copolymer powder had an apparent density of 0.3 g/cm³ and consisted of particles having a weight-average diameter of 1100 µm, a titanium content of 8 ppm and, at the moment of its removal from the reactor, a content of 6% by weight of unconverted 4-methyl-1-pentene which was absorbed and dissolved in the copolymer.

Table 4 indicates the amounts of water and of oxygen used during the deactivating flushing.

Table 5 indicates the residual contents of volatile organic compounds in the copolymer following entry into and exit from the deactivating flushing column.

During the granulation, various additive compositions (antioxidants, stabilizing agents) were used:

- a composition P containing, by weight relative to the copolymer:

1000 ppm of calcium stearate,
200 ppm of "IRGANOX 1010" ®, and
800 ppm of "IRGAFOS 168" ® sold by CIBA-GEIGY;

- a composition Q containing, by weight relative to the copolymer:

500 ppm of calcium stearate,
100 ppm of "IRGANOX 1010" ® and
400 ppm of "IRGAFOS 168" ®.

Table 6 shows the whiteness and yellowing indices for the granules obtained.

Analysis of Tables 5 and 6 shows that low amounts of oxygen and of water had remarkable effects on the whiteness of the copolymer, even with a composition Q comprising a low amount of additives (antioxidants, stabilizing agents), and that according to the process of the invention, simultaneously, the residual contents of volatile organic compounds were extremely low.

Table 4 :

Conditions of the deactivating flushing		
Test	Proportion of oxygen relative to the copolymer	Proportion of water relative to the copolymer
C (comparative)	0 ppm	350 ppm
D	50 ppm	300 ppm

EP 0 683 176 A1

Table 5 :

Residual contents of volatile C ₂ to C ₁₀ organic compounds in the copolymer before and after the deactivating flushing						
Test	Condition	C ₂	C ₄	C ₅	C ₈	C ₁₀
D	before	5 ppm	2 ppm	6000 ppm	50 ppm	10 ppm
D	after	0 ppm	0.2 ppm	5 ppm	10 ppm	2 ppm

Table 6 :

Properties of the copolymer after granulation				
Property	Test C (comparative)	Test D	Test C (comparative)	Test D
Composition (antioxidants stabilizing agents)	P	P	Q	Q
Wi	57	70	56	69
Yi-1	3.1	-2.4	3.4	-2.3

Example 3

The process was performed exactly as in Example 1, except that the 1-hexene was replaced by 1-butene and that the gaseous reaction mixture used for the copolymerization contained (% by volume) 36% of ethylene, 2% of 1-butene, 20% of hydrogen, 34% of nitrogen, 6% of n-pentane and 2% of isopentane, at a temperature of 91°C. The copolymer thus obtained had a density of 0.950 g/cm³ and a melt index, MI_{2.16}, of 11 g/10 minutes. The copolymer powder had a density of 0.38 g/cm³ and consisted of particles with a weight-average diameter of approximately 1100 µm. At the moment of its removal from the reactor, the powder contained approximately 4% by weight of C₂ alkanes which were absorbed and dissolved. It additionally contained active catalytic residues, in particular 7 ppm of titanium.

The copolymer powder exiting the reactor underwent separation into a solid phase and a gaseous phase and a non-deactivating flushing of the solid phase under identical conditions to those of Example 1, except that the flow rate of the copolymer powder transferred from the reactor to the depressurization zone was 100 kg/h and that the temperature of the powder in the depressurization zone was approximately 80°C.

The powder was subsequently continuously transferred from the depressurization zone to the top of the deactivating flushing column as described in Example 1. The flow rate of powder introduced into the column was 100 kg/h. The temperature of the powder in the column was 65°C and the absolute pressure was 0.11 MPa.

A gaseous mixture consisting of nitrogen and of low amounts of water and of oxygen was introduced as deactivating flushing gas in counter-current to the powder according to identical conditions to those of Example 1, except for the fact that the average residence time of the powder in the column was 2 hours. Table 7 indicates the amounts of water and of oxygen introduced.

Table 8 indicates the residual contents of volatile organic compounds in the copolymer following its entry into and exit from the deactivating flushing column.

The copolymer powder exiting the column was granulated as in Example 1, except that a composition of additives (antioxidants, stabilizing agents) was used, containing, by weight relative to the copolymer:

- 1500 ppm of calcium stearate,
- 1000 ppm of "IRGAFOS 168" ® and
- 250 ppm of "DSTDP" ® manufactured by REAGENS.

Table 9 indicates the whiteness and yellowing indices of the granules.

Analysis of Tables 8 and 9 shows that, according to the process of the invention, the residual contents of volatile organic compounds are extremely low and that, simultaneously, the copolymer has a remarkable whiteness.

EP 0 683 176 A1

Table 7 :

Conditions of the deactivating flushing		
Test	Proportion of oxygen relative to the copolymer	Proportion of water relative to the copolymer
E (comparative)	0 ppm	1100 ppm
F	100 ppm	1000 ppm

Table 8 :

Residual contents of volatile C ₄ to C ₁₀ organic compounds in the copolymer before and after the deactivating flushing						
Test	Condition	C ₄	C ₅	C ₆	C ₈	C ₁₀
F	before	30 ppm	600 ppm	100 ppm	250 ppm	100 ppm
F	after	0.2 ppm	2 ppm	1 ppm	30 ppm	70 ppm

Table 9 :

Properties of the copolymer after granulation		
Property	Test E (comparative)	Test F
Wi	57	70
Yi-1	0.1	-0.33

Claims

- Process for the continuous manufacture of an ethylene (co)polymer by catalytic (co)polymerization of ethylene with possibly at least one comonomer in a polymerization zone, in a gaseous phase through which passes an essentially gaseous reaction mixture comprising ethylene and possibly at least the comonomer, at a pressure greater than atmospheric pressure, characterized in that the process additionally comprises:
 - transferring a mixture (A) formed by the gaseous reaction mixture comprising the unconverted (co)monomer(s) and the solid (co)polymer containing active catalytic residues, from the polymerization zone to a depressurization zone, and
 - separating the mixture (A), after reduction of the pressure, into a solid phase (B) and a gaseous phase (C) which is sent directly or indirectly into the polymerization zone, the solid phase (B) being subjected to:
 - (1) at least one non-deactivating flushing with a gas or a gaseous mixture which is substantially free from any poison with respect to the active catalytic residues, and subsequently
 - (2) a deactivating flushing with a gaseous mixture of nitrogen, water and oxygen.
- Process according to Claim 1, characterized in that the gaseous phase (D) resulting from the non-deactivating flushing is sent directly or indirectly to the polymerization zone.
- Process according to Claim 2 or 3, characterized in that the separation of the mixture (A) and the non-deactivating flushing are performed simultaneously in the depressurization zone and that the gaseous phase (C) and the gaseous phase (D) resulting from the non-deactivating flushing are sent together, directly or indirectly, to the polymerization zone.

EP 0 683 176 A1

4. Process according to any one of Claims 1 to 3, characterized in that the gaseous phase (D) resulting from the non-deactivating flushing performed in a distinct manner from the separation of the mixture (A) is at least partly recycled as a flushing gas in the non-deactivating flushing.
5. Process according to any one of Claims 1 to 4, characterized in that the gaseous reaction mixture used in the polymerization zone comprises ethylene, hydrogen, at least one inert gas and possibly at least one olefinic comonomer.
6. Process according to any one of Claims 1 to 5, characterized in that the gas or the gaseous mixture used in the non-deactivating flushing is chosen from nitrogen, the gaseous reaction mixture and one or more of the constituents of the said gaseous reaction mixture preferably mixed with nitrogen.
7. Process according to any one of Claims 1 to 6, characterized in that the amount of water used in the deactivating flushing is from 50 to 4000, preferably from 100 to 2000, parts by weight per million relative to the (co)polymer flushed.
8. Process according to any one of Claims 1 to 7, characterized in that the amount of oxygen used in the deactivating flushing is from 5 to 1000 and preferably from 10 to 500 parts by weight per million relative to the (co)polymer flushed.
9. Process according to any one of Claims 1 to 8, characterized in that during the non-deactivating flushing and/or the activating flushing, the solid phase flows out by gravity into a dense continuous phase in counter-current to the flushing gas.
10. Process according to any one of Claims 1 to 9, characterized in that the average residence time of the solid phase subjected to the non-deactivating flushing is in total from 2 to 180 and preferably from 5 to 120 minutes.
11. Process according to any one of Claims 1 to 10, characterized in that the non-deactivating flushing is performed at a temperature of 40 to 110°C, preferably of 45 to 105°C, at an absolute pressure of 0.1 to 0.4 and preferably of 0.1 to 0.3 MPa.
12. Process according to any one of Claims 1 to 11, characterized in that the average residence time of the solid phase subjected to the deactivating flushing is from 0.2 to 5 hours, preferably from 0.5 to 3 hours.
13. Process according to any one of Claims 1 to 12, characterized in that the deactivating flushing is performed at a temperature of from 35 to 105°C, preferably from 40 to 100°C and at an absolute pressure of from 0.05 to 0.4 MPa, preferably from 0.1 to 0.3 MPa.
14. Process according to any one of Claims 1 to 13, characterized in that the gaseous mixture for the deactivating flushing is prepared by addition of oxygen or air to nitrogen or to a premixture of nitrogen and water, the addition being performed using a compressor pump in which the carrier gas is nitrogen or the premixture of nitrogen and water.

EP 0 683 176 A1

European Patent
Office

EUROPEAN SEARCH REPORT

Application Number
EP 95 30 3163

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category	Citation of document with indication, where appropriate, of relevant passages	Relevant to claim	CLASSIFICATION OF THE APPLICATION (Int.Cl.6)
Y	EP-A-0 341 540 (BASF) * abstract; claims; example *	1-14	C08F6/00 C08F2/34 C08F10/00
D, Y	US-A-4 314 053 (LIN ET AL.) * abstract; claims; table *	1-14	
			TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int.Cl.6)
			C08F
The present search report has been drawn up for all claims			
Place of search THE HAGUE		Date of completion of the search 24 July 1995	Examiner Mettler, R-M
CATEGORY OF CITED DOCUMENTS X : particularly relevant if taken alone Y : particularly relevant if combined with another document of the same category A : technological background O : non-written disclosure F : intermediate document T : theory or principle underlying the invention E : earlier patent document, but published on, or after the filing date D : document cited in the application L : document cited for other reasons & : member of the same patent family, corresponding document			

EPO FORM 1503 (A1) (2/01/03)

D9



Veröffentlichungsnummer: **0 372 239 A2**

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

Anmeldenummer: **89120657.7**

Int. Cl. 5: **C08F 8/08, C08F 10/02, C08F 4/68**

Anmeldetag: **07.11.89**

Priorität: **12.11.88 DE 3838492**

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
13.06.90 Patentblatt 90/24

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

Erfinder: **Saive, Roland, Dr.**
Pfarrer-Friedrich-Strasse 44
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Funk, Guido, Dr.**
Duererstrasse 5
D-6520 Worms 1(DE)
Erfinder: **Bauer, Peter**
Erich-Kaestner-Strasse 13
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Konrad, Rainer, Dr.**
Gartenweg 7
D-6701 Goenheim(DE)

Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten mittels eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems unter Zerstörung überschüssiger Katalysatorreste und so hergestellte Ethylenpolymerisate.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Niederdruckethylenpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in Gegenwart eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems, bei dem das erhaltene feste Ethylenpolymerisat in der Entgasungszone mit Zusätzen, die OH-Gruppen enthalten, umgesetzt wird. Die Zusätze sind bevorzugt Wasser oder C₁-C₁₀-Alkohole.

EP 0 372 239 A2

1

EP 0 372 239 A2

2

Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten mittels eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems unter Zerstörung überschüssiger Katalysatorreste und so hergestellte Ethylenpolymerisate

Die Erfindung betrifft ein verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in einer Polymerisationszone bei Drücken von 5 bis 80 bar und Temperaturen bis 120 °C in einer gerührten oder gewirbelten Trockenphase oder in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen als Suspensionsmittel in Gegenwart eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems. Abtrennen der entstandenen festen Ethylenpolymerisate von nichtumgesetzten Monomeren und ggf. Suspensionsmittel nach Druckverminderung in einer Entspannungszone, Entfernen der Restanteile an Monomeren und ggf. Suspensionsmittel in einer Entgasungszone durch Einleiten eines Inertgasstroms und Überführen des festen Ethylenpolymerisats in eine Aufschmelzzone, wo das Polymerisat erstmals mit Luft in Kontakt kommt.

Bei derartigen verfahren können Homo- und Copolymerisate des Ethylens mit Dichten zwischen 0,915 und 0,970 g/cm³ und Schmelzindexwerten von 0,01 bis 100 g/10 min erhalten werden, wobei nicht einpolymerisierte Monomere und andere Begleitstoffe in einer Entgasungszone mit Hilfe eines Inertgasstromes entfernt werden.

Die Entfernung von nicht einpolymerisierten Monomeren und anderen Begleitstoffen aus Ethylenhomo- oder -copolymerisaten ist erforderlich, da diese Stoffe die Produktqualität durch ihren Eigengeruch mindern. Die Reinigung der Ethylenpolymerisate von anhaftenden Monomeren, Geruchsstoffen bzw. von Suspensions- oder Lösungsmitteln ist seit längerem bekannt. So kann zur Entfernung der flüchtigen Kohlenwasserstoffe ein Inertgasstrom, z.B. aus Kohlendioxid oder Stickstoff verwendet werden (vgl. US-A-3 152 872, US-A-4 258 158, US-A-4 372 758, US-A-4 372 758, EP-B1-0 127 253), das Endprodukt kann mit flüssigem Olefin gewaschen werden (vgl. US-A-4 214 063) oder es kann das Entgasen des Polyolefinpulvers mit gesättigten aliphatischen Kohlenwasserstoffen vorgenommen werden (vgl. Chemical Abstracts 103, 1985, 54 599 r).

In den deutschen Patentanmeldungen P 37 35 937 und P 38 15 487 sind verfahren zur Entfernung von Suspensionsmittel und von nicht umgesetzten Monomeren vorgeschlagen, wobei die Restanteile nach Durchschleusen durch eine Entspannungszone in einer Entgasungszone, auch Trocknungszone genannt, durch Einleiten eines Inertgasstroms entfernt werden oder wobei zunächst mit Ethylen vorgespült und anschließend mit einem Gemisch aus Stickstoff und Wasserdampf nachgespült wird.

Aus den Literaturstellen EP-A-0 116 917, 0 140 131 und 0 193 261 ist es bekannt zur Deaktivierung eines Katalysatorsystems aus einer Übergangsmetallverbindung und einer organischen Aluminiumverbindung, die zur Polymerisation von Ethylen oder zur Copolymerisation von Ethylen mit einem α -Olefin eingesetzt werden, sog. Deaktivatoren einzusetzen. Die Deaktivatoren reagieren mit den aktiven Katalysatorresten irreversibel unter Bildung von nichtflüchtigen und nichtpolymerisierbaren Verbindungen, wobei der Geruch des Polymerisats vermindert werden kann. Die bekannten verfahren weisen aber noch den Nachteil auf, daß eine Verminderung des Carbonylgruppengehalts der erhaltenen Ethylenpolymerisate, der bei Verwendung eines Vanadin enthaltenden Katalysators besonders hoch ist, nicht beobachtet worden ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, ein verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten mittels eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems zur Verfügung zu stellen, bei dem ein Ethylenpolymerisat mit stark verminderter Geruchsbildung und guter thermischer Stabilität resultiert.

Eine weitere Aufgabe war es, Niederdruckethylenpolymerisate mit vermindertem Carbonylgruppengehalt aufzufinden.

Diese Aufgaben wurden durch ein verfahren der eingangs angegebenen Art gelöst, wobei erfindungsgemäß das Ethylenpolymerisat in der Entgasungszone mit OH-Gruppen enthaltenden Zusätzen umgesetzt wird.

Bevorzugt ist der OH-Gruppen enthaltende Zusatz Wasser oder ein C₁- bis C₁₀-Alkohol.

Bevorzugt ist auch ein verfahren bei dem das Ethylenpolymerisat mit 0,02 bis 2 Gew.% Zusätze umgesetzt wird.

Besonders bevorzugt ist ein verfahren bei dem in der Entgasungszone eine Temperatur von 50 bis 80 °C und ein Druck von 1 bis 1,2 bar herrscht.

Besonders bevorzugt ist auch ein verfahren bei dem das Ziegler-Katalysatorsystem aus einer Vanadin-, einer Organoaluminium- und einer Organohalogen-Katalysatorkomponente besteht.

Die Aufgaben wurden ferner gelöst durch Ethylenpolymerisate mit vermindertem Carbonylgruppengehalt hergestellt nach einem der oben angegebenen Art.

Verfahren der eingangs angegebenen Art sind bekannt und werden industriell ausgeübt, so daß sich eine ausführlichere Beschreibung derselben erübrigt (vgl. z.B. Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, 1980, Band 19, Seiten

5

EP 0 372 239 A2

6

Geruchstest unter Berücksichtigung von DIN 10 955 ergab sich auf einer Skala von 1 (sehr schwacher Geruch) bis 5 (sehr starker Geruch) eine Note 2.

Beispiel 2

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1, jedoch wurde das erhaltene Copolymerisat im Entgasungsbehälter 8 mit 0,4 Gew.% Methanol umgesetzt, welches in Form eines gesättigten stickstoff/Methanol-Dampfes eingebracht wurde. Die Reaktionstemperatur betrug 50 °C, die Reaktionsdauer 20 min. Das Produkt wies nach zweitägiger Lagerung einen Carbonylgruppengehalt von 0,06 C-Atomen/1000 C auf. Die Geruchsnote (vgl. Beispiel 1) war 2.

Vergleichsbeispiel

Es wurde wie in Beispielen 1 und 2 verfahren, jedoch wurde im Entgasungsbehälter 8 lediglich 20 min bei 50 °C mit einem Stickstoffstrom gespült. Nach zweitägiger Lagerung war der Carbonylgruppengehalt im Produkt 0,19 C-Atome/1000 C. Die Geruchsnote (vgl. Beispiel 1) war 4,0.

Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in einer Polymerisationszone bei Drücken von 5 bis 60 bar und Temperaturen bis 120 °C in einer gerührten oder gewirbelten Trockenphase oder in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen als Suspensionsmittel in Gegenwart eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems, Abtrennen der entstandenen festen Ethylenpolymerisate von nicht-umgesetzten Monomeren und ggf. Suspensionsmittel nach Druckverminderung in einer Entspannungszone, Entfernen der Restanteile an Monomeren und ggf. Suspensionsmittel in einer Entgasungszone durch Einleiten eines Inertgasstroms und Überführen des festen Ethylenpolymerisats in eine Aufschmelzzone, wo das Polymerisat erstmals mit Luft in Kontakt kommt, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymerisat in der Entgasungszone mit OH-Gruppen enthaltenden Zusätzen umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-Gruppen enthaltende Zusatz Wasser ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-Gruppen enthaltende Zusatz ein C₁- bis C₁₀-Alkohol ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymerisat mit 0,02 bis 2 Gew.% Zusätze umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entgasungszone eine Temperatur von 50 bis 80 °C und ein Druck von 1 bis 1,2 bar herrscht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ziegler-Katalysatorsystem aus einer Vanadin-, einer Organoaluminium- und einer Organohalogen-Katalysatorkomponente besteht.

7. Ethylenpolymerisate mit vermindertem Carbonylgruppengehalt hergestellt nach einem Verfahren der Ansprüche 1 bis 6.

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: ES

1. Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymerisaten durch Polymerisation der Monomeren in einer Polymerisationszone bei Drücken von 5 bis 60 bar und Temperaturen bis 120 °C in einer gerührten oder gewirbelten Trockenphase oder in niedrigsiedenden Kohlenwasserstoffen als Suspensionsmittel in Gegenwart eines Vanadin enthaltenden Ziegler-Katalysatorsystems, Abtrennen der entstandenen festen Ethylenpolymerisate von nicht-umgesetzten Monomeren und ggf. Suspensionsmittel nach Druckverminderung in einer Entspannungszone, Entfernen der Restanteile an Monomeren und ggf. Suspensionsmittel in einer Entgasungszone durch Einleiten eines Inertgasstroms und Überführen des festen Ethylenpolymerisats in eine Aufschmelzzone, wo das Polymerisat erstmals mit Luft in Kontakt kommt, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymerisat in der Entgasungszone mit OH-Gruppen enthaltenden Zusätzen umgesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-Gruppen enthaltende Zusatz Wasser ist.

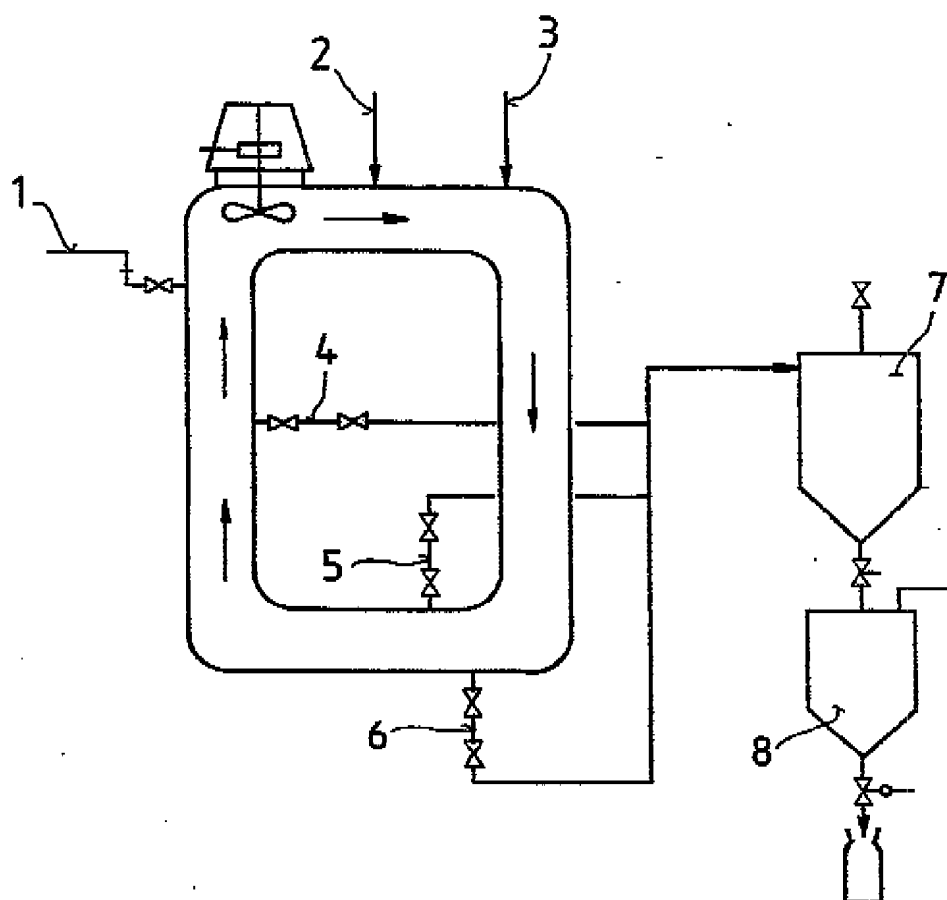
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der OH-Gruppen enthaltende Zusatz ein C₁- bis C₁₀-Alkohol ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ethylenpolymerisat mit 0,02 bis 2 Gew.% Zusätze umgesetzt wird.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der Entgasungszone eine Temperatur von 50 bis 80 °C und ein Druck von 1 bis 1,2 bar herrscht.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Ziegler-Katalysatorsystem aus einer Vanadin-, einer Organoaluminium- und einer Organohalogen-Katalysatorkomponente besteht.

EP 0 372 239 A2



366/88

D5a

⑨日本国特許庁(JP)

⑩特許出願公開

⑫公開特許公報(A)

昭54—52162

⑤Int. Cl.²
B 29 B 1/00識別記号 ⑥日本分類
25(5) B 3庁内整理番号
7005—4F

③公開 昭和54年(1979)4月24日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの
製造方法

⑯特 願 昭52—118433

⑰出 願 昭52(1977)9月30日

⑱発 明 者 小早川成則

市原市不入斗135

同 田村満

千葉県君津郡袖ヶ浦町神納3593
—13

⑲発 明 者 大杉昌司

市原市有秋台西1の9

同 塩野裕幸

市原市不入斗135

同 松水弘

市原市有秋台西1の9

⑳出 願 人 住友化学工業株式会社

大阪市東区北浜5丁目15番地

㉑代 理 人 弁理士 木村勝哉 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの
製造方法

2. 特許請求の範囲

エチレン重合体ペレットを20℃以上、当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に滞留させる方法に於て、気体流量については1000 $\text{ml}/\text{T}\cdot\text{Hr}$ 未満、滞留時間については240Hr未満且つ、温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で行なうことを特徴とする臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法。

$$t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-5} W - \frac{18400}{RT} \right) \geq 1.2 \times 10^{-5}$$

ここで K:揮発性成分減少比= $\frac{\text{処理後のペレット中の揮発性成分量}}{\text{処理前のペレット中の揮発性成分量}}$

t:滞留時間(Hr)

W:ペレット単位重量当りに対する気流の流量($\text{ml}/\text{T}\cdot\text{Hr}$)T:気流の温度($^{\circ}\text{K}$)R:気体定数=1.987 Cal/mol \cdot ok

を要す。

3. 発明の詳細な説明

本発明は臭気の改善されたエチレン重合体の製造方法に関する。

従来、ポリエチレンを初めとするエチレン重合体は優れた透明性、柔軟性及び衛生性等の観点から食品類の包装材料として広く使用されている。しかしながら、樹脂類にはそれぞれ特有の臭気があるため食品類の包装材料として使用した場合、内容物に臭気が移行して不快感を与え、商品価値を著しく損なうという欠点を有する。特に臭気の移行しやすいビニール類、乳製品、茶、コーヒー等の包装材料として使用される場合、包装材料の臭気が出る限り少ないことが望ましい。

一般に臭気は分子量300程度以下の揮発性成分がそれ自身の蒸気圧によって空気中に蒸散し、その分子が人間の嗅覚細胞を刺激することによって感知されると言われている。

エチレン重合体のペレット中には、製造工程

中に使用される潤滑油、溶剤、添加剤等が微量含有されており、これらの中の揮発性成分はペレットを成形加工した後も一部は成形品中に残存するため、成形品が食品包装材料として使用される場合には、内容物に臭気が移行し商品価値を損なう。

従って、原料ペレットの段階でその中に含まれる臭気の原因となるような揮発性成分の含有量を減少させておけば成形品の臭気も改善される。

本発明者はエチレン重合体ペレットを20℃以上当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に気体流量については1000 ml/T・Hr未満、滞留時間については240 Hr未満且つ温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で滞留させることによりペレットの臭気を大幅に改善することが出来ることを見出した。

即ち、本発明の目的は食品包装材料に適した臭気の改善されたエチレン重合体ペレットを製

造する方法を提供することにある。

本発明に使用するエチレン重合体は、エチレンの単独重合体に限らず、他のα-オレフィン類、酢酸ビニル、アクリル酸エステル等を含む共重合体あるいはこれらのブレンド物であってもよくこれらのエチレン重合体は先行技術で公知の重合方法によって製造される。

本発明においてペレットは気流の出入口を有する適当な半密閉構造の容器中に滞留させることが出来る。それらの容器の例としてはサイロ、ホッパー、タンクが挙げられる。

気流の温度は当該エチレン重合体の軟化点以下でなければならない。軟化点以上の温度では容器内のペレットは自重によって破砕を起こし容器からの排出不能或いは作業上のトラブルを生じる。

また20℃未満の温度ではペレット中の揮発性成分の拡散が遅く本発明の目的に対し充分な効果が得られない。

本発明に使用する無臭不活性気体は窒素、空

気、二酸化炭素、ヘリウム等の中から任意に選択することが出来る。

気流の流量及び滞留時間については次のように決定される。

ペレット中の揮発性成分は、重合体の非晶部分中を拡散し、ペレット表面へ浸出する。浸出した揮発性成分はペレット周囲の雰囲気と平衡に達するまでそれ自身の蒸気圧によって周囲の気体中へ蒸散する。

本発明者はペレット中の拡散速度は温度によって支配され、ペレット表面からの蒸散速度は半密閉系に於てはペレット周囲の気体の置換速度、すなわち気流の流量及び温度によって支配され、ペレットからの揮発性成分の全脱気速度は次式に従うことを見出した。

$$\log K = -5 \times 10^{-3} \cdot t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \quad (1)$$

ここで K: 揮発性成分減少比 = $\frac{\text{処理後のペレット中の揮発性成分量}}{\text{処理前}}$

t: 滞留時間 (Hr)

W: ペレット単位重量当りに対する気流の流量 (ml/T・Hr)

T: 気流の温度 (°K)

R: 気体定数 = 1.987 cal/mol・°K

ところで臭気の強さと臭気物質濃度との関係については Weber-Fechner の法則、臭気強度 $c \propto \log$ (臭気物質濃度) がある程度当てはまると言われており、臭気物質濃度が最初の 1/4 以下に減少すれば臭気が減少したと感知できる。

従って、本発明の目的に対しては $K \leq 0.25$ とする必要がある。この数値を代入して(1)式を変形すると(2)式が得られる。

$$t \cdot \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \geq 1.2 \times 10^{-3} \quad (2)$$

従って本発明の目的達成のためには温度、気体流量、滞留時間の組合せが(2)式を満足しなければならない。但し、経済効率の点から、気体の流量については1000 ml/T・Hr以上、滞留時間については240 Hr以上の条件は実質的に意味がない。

以下、実施例により本発明を説明する。

実施例 1

気流の出入口を有する内容積 6.0 l の円

筒形容器中に低密度ポリエチレン・ペレット
(MI=2.0、密度=0.924g/cc) 200gを
入れ温度60℃に加熱した空気をペレットの
単位重量当りに対して100ml/T・Hrの割合で
流しながらペレットを20Hr滞留させる。

上記の処理条件について(2)式の左辺を計算
すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 20 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} \times 100 - \frac{13400}{1987 \times 333} \right) = 8.7 \times 10^{-4} > 1.2 \times 10^{-4}$$

となり、所定の条件を満足している。

実施例2

実施例1と同一試料について同様の方法で
温度25℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して100ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを100Hr滞留させる。

上記の処理条件について(2)式の左辺を計算
すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right)$$

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 6 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} \times 200 - \frac{13400}{1987 \times 333} \right) \\ = 1.3 \times 10^{-4} > 1.2 \times 10^{-4}$$

となり所定の条件を満足している。

比較例2

実施例1と同様の方法で温度60℃に加熱
した空気をペレットの単位重量当りに対して
20ml/T・Hr割合で流しながらペレットを6
Hr滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する
と

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 6 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} \times 20 - \frac{13400}{1987 \times 333} \right) \\ = 1.0 \times 10^{-4} < 1.2 \times 10^{-4}$$

となり所定の条件を満足していない。

実施例4

エチレン-酢酸ビニル共重合体ペレット

特開昭54-52162(3)

$$= 100 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} \times 100 - \frac{13400}{1987 \times 298} \right) = 1.7 \times 10^{-3} > 1.2 \times 10^{-4}$$

となり、所定の条件を満足している。

比較例1

実施例1と同一試料について同様の方法で
温度25℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して100ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを20Hr滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する
と

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 20 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{1987 \times 298} \right) = 0.24 \times 10^{-3} < 1.2 \times 10^{-4}$$

となり所定の条件を満足していない。

実施例3

実施例1と同一試料について同様の方法で
温度60℃に加熱した空気をペレットの単位
重量当りに対して200ml/T・Hrの割合で流し
ながらペレットを6Hr滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算する

(MI=2.0、密度=0.92g/cc、酢酸ビニル
含有率=5%)について実施例1と同様の方
法で温度40℃に加熱した空気をペレットの
単位重量当りに対して100ml/T・Hrの割合で
流しながらペレットを40Hr滞留させる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \\ = 40 \exp \left(1.4 \times 10^{-3} \times 100 - \frac{13400}{1987 \times 313} \right) \\ = 2.0 \times 10^{-4} > 1.2 \times 10^{-4}$$

となり、所定の条件を満足している。

比較例3

実施例4と同一試料について、実施例1と
同様の方法で温度40℃に加熱した空気をペ
レットの単位重量当りに対して100ml/T・Hr
の割合で流しながらペレットを10Hr滞留さ
せる。

上記の条件について(2)式の左辺を計算すると

$$t \exp \left(1.4 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right)$$

$$=10 \exp(1.4 \times 10^{-5} \times 100 - \frac{13400}{1987 \times 213})$$

$$=0.5 \times 10^{-5} < 1.2 \times 10^{-5}$$

となり、所定の条件を満足していない。

実施例1～4及び比較例1～8の条件で処理を行なったペレットについて同一試料の未処理ペレットと、臭気を官能検査によって比較した結果は表-1の如くであった。

この結果から、明らかに処理条件の組合せが図式を満足している場合にはペレットの臭気が改善されている。

表-1

試料	実施例又は比較例No.	処理条件			臭気
		温度(℃)	流量(G/L)	滞留時間(H)	
低密度ポリエチレン	未処理				不良
	実施例1	60	100	20	良
	" 2	25	100	100	良
	比較例1	25	100	20	不良
	実施例3	60	200	6	良
	比較例2	60	20	6	不良
エチレン-酢酸ビニル共重合体	未処理				不良
	実施例4	40	100	40	良
	比較例3	40	100	10	不良

手続補正書（自発）

昭和58年4月5日

特許庁長官 熊谷善二殿

1. 事件の表示

昭和52年 特許願第118488号

2. 発明の名称

臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法

3. 補正をする者

事件との関係 本人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

名称 (209) 住友化学工業株式会社

代表者 土方 武

4. 代理人

住所 大阪市東区北浜5丁目15番地

住友化学工業株式会社内

氏名 弁護士(6146) 木村勝哉 (ほか1名)

TEL (06) 220-5404 東京連絡先(03) 278-7886

特開昭54-52162(4)
(注) 各試料ペレット100枚を三角フラスコ

に入れ密栓し、100℃で1時間加熱後、常温まで冷却する。これを10人のパネルにより、未処理ペレット及び処理後のペレットについて臭気の一対比較を行ない、半数以上のパネルが未処理ペレットと比べて改良効果ありと判定した場合を良とする。

以上

5. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明の欄を次のとおり補正する。

(1) 明細書の特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。

(2) 明細書第6页第2行目の「OK」を「°K」に補正する。

以上



特許請求の範囲

特開昭54-52162(5)

エチレン重合体ペレットを20℃以上、当該エチレン重合体の軟化点以下の温度の無臭不活性気体の気流中に滞留させる方法に於て、気体流量については $1000 \text{ ml} / \text{T Hr}$ 未満、滞留時間については240 Hr 未満且つ、温度、気体流量、滞留時間の組合せが次式を満足するような条件範囲で行なうことを特徴とする臭気の改善されたエチレン重合体ペレットの製造方法。

$$t \cdot \exp \left(14 \times 10^{-3} W - \frac{13400}{RT} \right) \geq 12 \times 10^{-3}$$

とこで t: 滞留時間 (Hr)

W: ペレット単位重量当りに対する気流の流量

($\text{ml} / \text{T} \cdot \text{Hr}$)

T: 気流の温度 (°K)

R: 気体定数 = $1.987 \text{ Cal} / \text{mol} \cdot ^\circ\text{K}$

（付図）



DCB

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **54052162 A**(43) Date of publication of application: **24.04.1979**(51) Int. Cl. **B29B 1/00**(21) Application number: **52118433**(22) Date of filing: **30.09.1977**(71) Applicant: **SUMITOMO CHEM CO LTD**(72) Inventor: **KOBAYAKAWA AKINORI****TAMURA MITSURU****OOSUGI MASASHI****SHIONO HIROYUKI****MATSUMIZU HIROSHI****(54) PREPARATION OF ETHYLENE POLYMER
PELLETS HAVING IMPROVED ODOR****(57) Abstract:**

PURPOSE: To prepare deodorized pellets of ethylene polymer suitable for food packaging use, by exposing raw ethylene polymer pellets to an odorless inert gas stream of a specific flow rate for a specific time.

CONSTITUTION: Ethylene polymer pellets are

charged in a semi-closed vessel such as silo, and deodorized by treating with an odorless inert gas such as N_2 and air under the condition given below: The flow rate of the gas $< 1000 m^3/T.Hr$; and the temperature, the gas flow rate, and the treating time satisfy the formula [wherein t is treating time (Hr), W is gas flow rate per unit wt. of pellet ($m^3/T.Hr$), T is temperature of gas ($^{\circ}K$) and R is gas constant, i.e. $1.987 Cal/mol.^{\circ}K$]

COPYRIGHT: (C)1979,JPO&Japio

STOC 63a

D6

Trocknungsverhalten von Kunststoffen*

Dr.-Ing. D. Stockburger und Dr.-Ing. F. R. Faulhaber
Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen/Rh.

Kunststoffe müssen für die Weiterverarbeitung auf Extrudern oder Spritzgußmaschinen praktisch wasserfrei sein. Das Trocknungsverhalten der meisten hydrophilen Kunststoffe kann mit den Gesetzen der Flüssigkeitsdiffusion in Festkörpern unter vereinfachten Annahmen beschrieben werden. Die Vereinfachungen eines allgemeinen Gleichungssystems für den Wärme- und Stoffaustausch aufgrund der bekannten oder neu bestimmten Materialeigenschaften der Kunststoffe werden diskutiert. Für den Fall eines kontinuierlich betriebenen Schachttrockners werden die Lösungen des Gleichungssystems angegeben und mit Experimenten verglichen. Die Übereinstimmung ist befriedigend.

Herstellverfahren für Kunststoffe

Kunststoffe entstehen durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition. Sie können in Substanz, Suspension, Emulsion oder in Lösung hergestellt werden. Tab. 1 gibt einen Überblick über die gebräuchlichsten Polymerisationsverfahren. Die Polymerisation in Substanz führt zu einer Schmelze, die man im allgemeinen in einer Kühlfüssigkeit zum Erstarren bringt und diese anschließend wieder abtrennt. Bei den übrigen Polymerisationsverfahren werden Verdünnungsmittel verwendet, die ebenfalls nach der Polymerisation abgetrennt werden müssen.

Tabelle 1. Überblick über die verschiedenen Polymerisationsverfahren (Radikalische Polymerisation).

	Polymeres löslich im Mono- meren	Verdün- nungs- mittel	Mono- meres löslich im Ver- dün- nungs- mittel	Poly- meres löslich im Ver- dün- nungs- mittel
1) Substanz- Polymerisation	ja	nein	—	—
2) Substanzfällungs- Polymerisation	nein	nein	—	—
3) Suspensions- Polymerisation	ja	ja	nein	nein
4) Suspensionsfällungs- Polymerisation	nein	ja	nein	nein
5) Emulsions- Polymerisation	nein	ja	nein	nein
6) Lösungs- Polymerisation	—	ja	ja	ja
7) Fällungs- Polymerisation	—	ja	ja	nein

* Erweiterte Fassung des von D. Stockburger auf dem Jahres-
treffen der Verfahrens-Ingenieure, 1. bis 3. Oktober 1968 in
Stuttgart, gehaltenen Vortrages.

Das Polymere enthält fast immer störende Restanteile von Monomeren oder Oligomeren, die häufig auf extraktivem Wege mit anschließender Entfernung des Extraktionsmittels aus dem Polymeren abgetrennt werden.

Abtrennung störender Anteile durch Trocknung

Die bei allen Polymerisationsverfahren erforderliche Trennung flüchtiger Bestandteile bis auf niedrige Restanteile kann letztlich nur auf thermischem Wege als Trocknung im weitesten Sinne ausgeführt werden. Wie aufwendig die Trocknung ist, hängt von der Art der Bindung der flüchtigen Substanz an das Polymerisat ab. Besteht nur eine grob-kapillare Bindung, wie etwa bei den Kühlmedien der Substanzpolymerisate, so liegt die Trocknungszeit im Bereich von Sekunden, und es kann beispielsweise während der pneumatischen Förderung des Kunststoffgranulats getrocknet werden. Bei Suspensions-Polymerisaten, die mit dem sie umgebenden Verdünnungsmittel nicht mischbar sind, bereitet die Trocknung dann im allgemeinen wenig Schwierigkeiten, wenn die einzelnen Polymer-Teilchen den primär gebildeten Tröpfchen des Monomeren im Verdünnungsmittel entsprechen. Da jedoch für viele Zwecke der Weiterverarbeitung die Suspensions-Polymerisate mit diesen Teilchengrößen zu fein sind, strebt man größere Gebilde durch Zusammenlagern der Primärteilchen zu einer traubenartigen Struktur an. Die erforderliche Trocknungszeit dieser kapillarporösen Körper — die einen ersten und einen zweiten Trocknungsabschnitt aufweisen — rückt in den Bereich von Minuten. Als Beispiel für diese Produkte sei das Suspensions-PVC genannt. Unter dem Gesichtspunkt der Trocknung besonders ungünstig sind zusammengelagerte Suspensions-Polymerisate niedriger Viskosität, bei denen sich die Kapillaren des Haufwerks schließen können und die Zwickelflüssigkeit durch zeitraubende Flüssigkeitsdiffusion ausgetrieben werden muß. Für Emulsions-Polymerisate gilt im Prinzip hinsichtlich der Trocknung dasselbe wie für Suspensions-Polymerisate, sofern sie gefällt und nicht auf Sprüh- oder Walzentrocknern getrocknet werden.

Flüssigkeitsdiffusion im Kunststoff

Am aufwendigsten wird die Trocknung, wenn das Polymer mit den flüchtigen Substanzen ganz oder teilweise mischbar ist, wobei die flüchtigen Substanzen Verdünnungsmittel, niedermolekulare Bestandteile, Extraktionsmittel oder ähnliches sein können. Grundsätzlich können diese Fälle bei allen Polymerisationsverfahren auftreten. Hier liegt Flüssigkeitsdiffusion durch einen Festkörper vor. Dieser Vorgang verläuft sehr langsam, und die Trocknungszeiten betragen mehrere Stunden. Es ist üblich, ihn durch das Ficksche Gesetz zu beschreiben.

Bekanntlich sind aber die durch das Ficksche Gesetz definierten Diffusionszahlen sowohl temperatur- als auch konzentrationsabhängig. Für die Temperaturabhängigkeit gilt in den meisten Fällen mit ausreichender Genauigkeit das Gesetz von Arrhenius, Abb. 1, wobei die Aktivierungsenergie häufig als annähernd konstant angenommen werden kann. Sie läßt sich somit durch relativ wenige Messungen ermitteln.

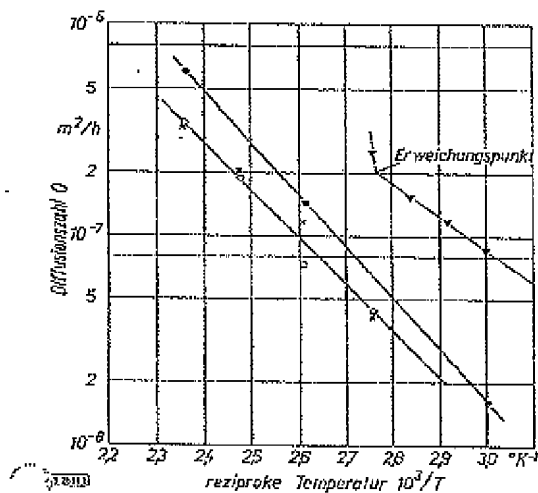


Abb. 1. Diffusionskoeffizienten D von Kunststoffen in Abhängigkeit von der reziproken Temperatur.
 ○ x Polyamid 1 bzw. 2, ▼ Polyester, ● Polystyrol.

Für die Messung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten bieten sich verschiedene Wege an (siehe auch [1]). Sie beruhen auf dem Prinzip, die Konzentration während der Messung nur so wenig zu verändern, daß mit genügender Genauigkeit mit konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten gerechnet werden darf. Man kann dann die Diffusionszahl durch Permeabilitätsmessungen an einer Membran bei geringen Konzentrationsunterschieden zwischen den beiden Seiten der Membran oder durch Desorptionmessungen an Kugeln oder langen Zylindern bei geringer Feuchteabnahme in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration ermitteln. Die Messung läuft auf die Bestimmung der diffundierenden Flüssigkeitsmenge bzw. die Gewichtsabnahme des Probenkörpers hinaus.

Überlegungen zur Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten

Für die Praxis ist es jedoch im allgemeinen viel zu aufwendig, die Konzentrationsabhängigkeit nach einem dieser Verfahren zu bestimmen. Es wurde deshalb ein Weg gesucht, wie man die zur Berechnung eines Trockners notwendige Kenntnis der konzentrationsabhängigen Diffusionszahlen mit geringerem Aufwand erreichen kann. Diesem Weg liegen die folgenden Gedankengänge zugrunde.

In der allgemeinsten Form des Diffusionsgesetzes ist die Diffusionsstromdichte \dot{g} proportional dem Gradienten des chemischen Potentials je Volumeneinheit¹⁾.

Es gilt [2]

$$\dot{g} = D_0 C_1 \frac{d\mu_1}{dz} \quad (1)$$

Dabei bedeuten \dot{g} die transportierte Stoffmenge, bezogen auf den Diffusionsquerschnitt; sie wird als Diffusionsstromdichte bezeichnet. $d\mu_1/dz$ ist der Gradient des chemischen Potentials des diffundierenden Stoffes, C_1 dessen Volumenkonzentration, D_0 der Diffusionskoeffizient. In der strengen Form des Gesetzes müßte anstelle der Volumenkonzentration C_1 der Molenbruch x_1 stehen. Für kleine Konzentrationen, die hier betrachtet werden sollen, stimmen beide Werte in etwa überein. Setzt man die Beziehung für das chemische Potential, wie sie in Gl. (2) dargestellt ist,

$$d\mu_1 = RT d \ln(x_1 f_1) \quad (2)$$

in Gl. (1) ein und schreibt man für

$$D_0 = D_F / RT, \quad (3)$$

so erhält man eine Form des allgemeinen Diffusionsgesetzes Gl. (4), die sich mit der Fickschen Diffusionsgleichung Gl. (5) formal vergleichen läßt:

$$\dot{g} = D_F \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln C_1} \right) \frac{dC_1}{dz} \quad (4)$$

$$\dot{g} = D_F \frac{dC_1}{dz} \quad (5)$$

$$D_F = D_0 \left(1 + \frac{d \ln f_1}{d \ln C_1} \right) \quad (6)$$

Wie man aus Gl. (6) entnehmen kann, ist der Ficksche Diffusionskoeffizient D_F nur dann konzentrationsunabhängig, wenn der Quotient $d \ln f_1 / d \ln C_1$ konstant ist oder zu Null wird. Das letztere ist der Fall, wenn der Aktivitätskoeffizient des flüchtigen Stoffes im Polymerisat konzentrationsunabhängig ist. Bekanntlich trifft dies im Bereich der ideal verdünnten Lösung gemäß Gl. (7) zu

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0} f_1 = \text{const.} \quad (7)$$

Dieser Bereich wird durch das Henrysche Gesetz beschrieben; da man annehmen kann, daß im Bereich idealer Verdünnung auch die Transportgröße D_0 konzentrationsunabhängig ist, sollte hier auch der Ficksche Diffusionskoeffizient D_F konzentrationsunabhängig sein, Gl. (8):

$$\lim_{C_1 \rightarrow 0} D_F = \text{const.} \quad (8)$$

¹⁾ Formelzeichen am Schluß der Arbeit.

Das Ficksche Gesetz kann also ebenso wie das Henrysche Gesetz als ein Grenzgesetz für den Bereich idealer Verdünnung betrachtet werden.

Abb. 2 zeigt nun Gleichgewichtskurven verschiedener Lösungsmittel im Polymeren. Man erkennt daraus, daß für niedrige Konzentrationen im Bereich unter 0,5 bis 1 Gew.-% das Henrysche Gesetz in der Form $\varphi_1 = k_1 X_1$ im Bereich der Meßgenauigkeit erfüllt ist, daß man in diesem Feuchtigkeitsbereich nach dem Vorausgesagten also auch mit konstanten Diffusionskoeffizienten rechnen kann.

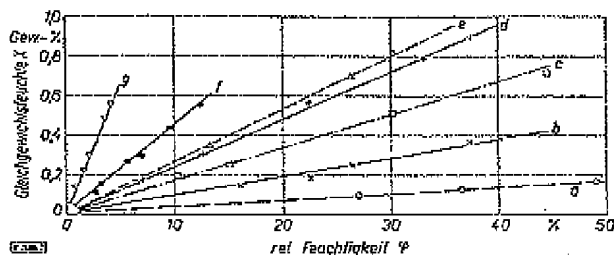


Abb. 2. Sorptionsisothermen von Polymeren.

Gerade	Sorbens	Sorbat	Temperatur [°C]
a	E. Polyvinylchlorid	Wasser	20; 40; 60
g	S. Polyvinylchlorid	Vinylchlorid	90
f	Nylon 6	Wasser	90; 130
b	Polyacrylnitril	Benzol	50; 60
d	Polyacrylnitril-M. P.	Wasser	20; 40; 60
e	Polyacrylsäure	Cyclohexan	50; 70
c	Polyacrylsäure-M. P.	Methanol	50

Es erhebt sich die Frage, welche Konsequenzen sich demnach für die Berechnung des Trocknungsverhaltens von Polymeren ergeben. In der weitaus überwiegenden Zahl aller Fälle darf der Restgehalt an flüchtigen Bestandteilen nicht über 0,1% liegen, sei es, weil die flüchtigen Bestandteile geruchsbelästigend oder gesundheitsgefährdend sind oder häufig deshalb, weil sie bei der Weiterverarbeitung in Extrudern zu Blasenbildung und ähnlichen Störungen führen. Als extremes Beispiel sei Polyester-Granulat erwähnt, bei dem, um Hydrolyse zu vermeiden, der Restwassergehalt beim Wiederaufschmelzen unter 0,01% liegen muß. Betrachtet man nun eine beliebige Trocknungsverlaufskurve bei konstanter Temperatur nach Abb. 3, so erkennt man, daß für die Endtrocknung im Feuchtigkeitsbereich unter 1 Gew.-% aufgrund der kleinen Potentialunterschiede und der niedrigen Diffusionszahl D_F der größte Teil der Trocknungszeit aufzuwenden ist.

Nach dem Vorausgesagten sind die Diffusionskoeffizienten in diesem Bereich konzentrationsunabhängig. Es stellt sich damit die Frage, ob man nicht mit für die Praxis ausreichender Genauigkeit auf die aufwendige Bestimmung der Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizien-

ten verzichten und mit dem konstanten Diffusionskoeffizienten der Endtrocknung rechnen kann.

Der rechnerische Trocknungsverlauf muß bei einem Ansatz mit konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten im Bereich der Endtrocknung mit dem gemessenen Trocknungsverlauf übereinstimmen. Damit ergibt sich rein rechnerisch ein Anfangsfeuchtigkeitsgehalt, der unter dem tatsächlichen liegt, da die Trocknung zu Beginn rascher abläuft, als die Rechnung mit konstantem Diffusionskoeffizienten ergibt. Um der Wärme- und Feuchtigkeitsbilanz Rechnung zu tragen, muß man dann den in Abb. 4 dargestellten Trocknungsverlauf annehmen. Die Differenz zwischen rechnerischem und tatsächlichem Anfangsfeuchtigkeitsgehalt kann man als Maß für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D_F auffassen. Eine Voraussetzung der Brauchbarkeit dieses An-

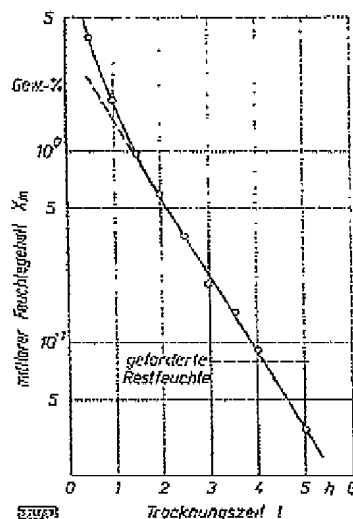


Abb. 3. Trocknungsverlauf von Nylon-6-Granulat bei 130°C Trocknungstemperatur, Druck 10^{-2} Torr, flüchtiger Stoff: Wasser.

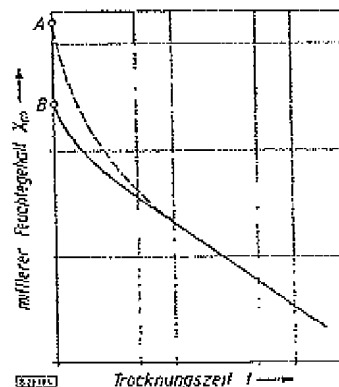


Abb. 4. Vereinfachte Kurve für den Trocknungsverlauf von Polymeren.

— angenommener Trocknungsverlauf
 ---- tatsächlicher Trocknungsverlauf, A tatsächliche Anfangsfeuchte, B rechnerische Anfangsfeuchte.

satzes ist es, daß der rechnerische Anfangswassergehalt von den Randbedingungen des Systems unabhängig ist. Daß dies tatsächlich zutrifft, zeigt Abb. 5 für den Fall veränderlicher Temperatur. Es stellt den Trocknungsverlauf von Polyamid-Granulat bei verschiedenen Temperaturen im Vakuum von 10^{-2} Torr dar. Die Extrapolation des Endtrocknungsverlaufes führt in allen Fällen zum selben Punkt, der z. B. für Kugeln um den Faktor $6/\pi^2$ tiefer liegt als der rechnerische Anfangswassergehalt. Es

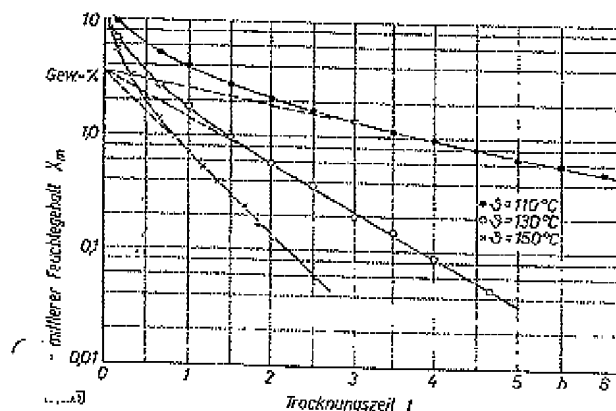


Abb. 5. Trocknungsverlauf von Nylon 6 bei verschiedenen Temperaturen θ ; flüchtiger Stoff: Wasser.

sollte somit möglich sein, mit konstanten Diffusionskoeffizienten und mit für die kinetischen Betrachtungen modifizierten Anfangswassergehalten das Trocknungsverhalten von Kunststoffen unter der Voraussetzung extrem niedriger Endfeuchtigkeit zu beschreiben und die Trocknungsverfahren voraus zu berechnen. Hierzu wird der allgemeine Fall zeitlich veränderlicher Randbedingungen und mit der Temperatur veränderlicher Stoffgrößen betrachtet.

Berechnung des Trocknungsverlaufs

Bei allen Austauschproblemen zwischen zwei Medien kann man auch beim Trocknen zunächst von dem folgenden Gleichungssystem eines Trockners ausgehen:

1. Energiebilanz
2. Energieübertragung zwischen den Medien
3. u. 4. Energietransport in den Medien
5. Stoffbilanz
6. Stoffübergang zwischen den Medien
7. u. 8. Stofftransport in den Medien
9. Impulsbilanz
10. Impulsübergang zwischen den Medien
11. u. 12. Impulstransport in den Medien

Die Aufgabe des projektierenden Ingenieurs besteht nun stets darin, dieses Gleichungssystem so weit zu vereinfachen, daß es einer rechnerischen Behandlung zugänglich wird. Einfach werden die Verhältnisse dabei immer dann, wenn die Transportvorgänge in den einzelnen Phasen eine untergeordnete Rolle für den gesamten Vorgang spielen, wie dies z. B. bei der Rektifikation der Fall ist.

Bei der Trocknung von Kunststoffen mit Flüssigkeitsdiffusion ist ebenfalls eine wesentliche Vereinfachung des Gleichungssystems möglich. Grundsätzlich kommen nur Langzeittrockenverfahren in Frage. Es sei deshalb am Beispiel eines im Gegenstrom betriebenen Schachttrockners dargestellt, wie sich das allgemeine Gleichungssystem eines Trockners für Kunststoffe mit Flüssigkeitsdiffusion vereinfachen läßt.

Bei einem im Gegenstrom betriebenen Schachttrockner liefert die Impulsbetrachtung die maximale Gasgeschwindigkeit, bei der noch ein Gegenstrom von Gut und Gas möglich ist. Darüber hinaus ist sie jedoch von untergeordneter Bedeutung. Auf sie soll deshalb im folgenden nicht näher eingegangen werden.

Damit verbleibt noch ein System von acht Gleichungen für den Wärme- und Stoffaustausch. Die Bilanzgleichungen sind dabei immer relativ einfach. Die Bedingung für den Wärmeübergang an der Phasengrenzfläche lautet genügend genau:

$$\text{Gastemperatur} = \text{Produkttemperatur.}$$

Vom Hochvakuum sei dabei abgesehen.

Die Stoffübergangsbedingung ist durch das Gleichgewicht des Absorbats in Gas und Feststoff bestimmt. Für den Wärme- und Stofftransport in der festen Phase gelten das Fouriersche und unter den früher gemachten Voraussetzungen das Ficksche Gesetz [3]. Für kugelförmige Teilchen lauten diese

$$\frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial \theta}{\partial r} = \frac{1}{a} \frac{\partial \theta}{\partial t} \quad (9)$$

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t} \quad (9a)$$

Bei Kunststoffen liegt nun die Temperaturleitzahl in der Größenordnung von $a \approx 10^{-3}$ bis 10^{-4} m²/h, die Diffusionszahlen aber in der Größenordnung von $D \approx 10^{-7}$ bis 10^{-8} m²/h, so daß gilt $a \gg D$.

Somit bildet sich das Temperaturfeld sehr viel rascher aus als das Konzentrationsfeld (Sekunden gegenüber Stunden). Damit kann während der Trocknung eine konstante Temperatur innerhalb der Kunststoffpartikel angenommen werden. Schließlich verläuft der Wärme- und Stofftransport in der Gasphase um ein Vielfaches rascher als in der festen Phase, so daß auch er nicht bestimmend für die Trocknungsgeschwindigkeit sein kann. Somit bleibt als maßgebende Beziehung für die Kinetik des Trocknungsprozesses die Ficksche Differentialgleichung für die Diffusion der Flüssigkeit im Feststoff.

Das Gleichungssystem für die Berechnung eines Schachttrockners lautet somit

Energiebilanz eines Trocknerelements:

$$\dot{G}_s \left[(c_W C_m) \frac{1}{\rho_s} + c_s \right] d\theta_s = r_s \frac{1}{\rho_s} dC_m = \dot{G}_G (c_G + \alpha c_D) d\theta_G \quad (10)$$

Energieübergangsbedingung (Wärmeübergangsbedingung):

$$\theta_s = \theta_G \quad (11)$$

Stoffbilanz eines Trocknerelements:

$$\dot{G}_s dC_m \frac{1}{\rho_s} = - \dot{G}_G dz \quad (12)$$

Stoffübergangsbedingung:

$$G_R = i(p, \partial c). \quad (13)$$

Stofftransport im Feststoff:

$$\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{1}{D} \frac{\partial C}{\partial t}. \quad (14)$$

Diesem Gleichungssystem muß noch die Wärmebilanz des gesamten Trockners hinzugefügt werden; zwar ist der Zeitraum bis zum Erreichen des Temperaturausgleichs zwischen Gas und Feststoff klein, die Gesamtbilanz legt jedoch das Temperaturniveau fest, bei dem die Trocknung abläuft.

Gesamtwärmebilanz des Trockners:

$$\begin{aligned} G_G(c_G + x_G c_D)(\partial G_G - \partial G_G) = \\ = G_G \left[c_G (\partial s_G - \partial s_G) + \frac{4 G_{in}}{G_S} (r_v + c_D \partial G_G - c_D \partial s_G) \right]. \end{aligned} \quad (15)$$

Schließlich muß noch beachtet werden, daß zwar in die Gesamtbilanz der tatsächliche Anfangsfeuchtigkeitsgehalt, als Anfangsbedingung für das zweite Ficksche Gesetz, jedoch der rechnerische einzusetzen ist.

Nach den Gln. (10) bis (15) werden folgende stoffspezifischen Größen für die Berechnung des Trocknungsverlaufs im Schachttrockner benötigt:

- Spezifische Wärmen von Feststoff, Gas und Feuchte als Funktion der Temperatur,
- Dichte des Feststoffs,
- Diffusionskoeffizient als Funktion der Temperatur und rechnerischer Anfangswassergehalt,
- Gleichgewichtsfeuchte X_G als Funktion von Temperatur und relativer Gasfeuchte,
- Verdampfungsenthalpie der reinen flüchtigen Substanz. Genau genommen müßte neben der Verdampfungsenthalpie noch die Mischungsenthalpie berücksichtigt werden. Für den Zweck der Trocknerberechnung kann man jedoch mit ausreichender Genauigkeit i. a. athermische Mischungen voraussetzen.

Messung der Diffusionskoeffizienten

Die Diffusionskoeffizienten für den Bereich der Endtrocknung wurden durch Desorptionsmessungen in einer registrierenden Sorptionswaage [4] am Originalprodukt ermittelt. Sie lassen sich in einfacher Weise aus der Fourierschen Lösung der zweiten Fickschen Differentialgleichung, Gl. (9a), ermitteln, die für konstante Randbedingungen und Kugeln folgende Form annimmt:

$$\frac{X_{m, t} - X_R}{X_{m, t=0} - X_R} = 6 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n\pi)^2} e^{-\frac{n^2 \pi^2 D t}{r^2}}. \quad (9b)$$

Das Kunststoffgranulat lag zwar in Form kleiner Zylinder vor, wird aber zweckmäßig für die Rechnung durch eine volumengleiche Äquivalentkugel ersetzt.

Für große Zeiten – den Bereich der Endtrocknung – lassen sich die Glieder höherer Ordnung vernachlässigen. Wählt man außerdem Vakuum als Umgebung, so ist die Raumfeuchte des Granulats viel kleiner als die mittlere Feuchte, und man erhält für den Diffusionskoeffizienten die Beziehung

$$D_F = - \frac{r^2}{\pi^2} \frac{1}{t} \ln \left(\frac{X_{m, t} - X_R}{X_{m, t=0} - X_R} \right). \quad (9c)$$

D_F läßt sich somit aus der in einer Vakuumsorptionswaage ermittelten Desorptionskurve berechnen. Dies für vier verschiedene Temperaturen ausgeführt, ergibt die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten. Für Nylon 6 erhält man z. B. die Beziehung

$$D = 7,0 \cdot 10^{-2} e^{-5175/T} \text{ [m}^2/\text{h]}, \quad T \text{ gemessen in } ^\circ\text{K}.$$

Es sei nochmals ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die so ermittelten Diffusionskoeffizienten keine Stoffwerte im üblichen Sinne sind, sondern an die Form des Prüfkörpers gebunden sind.

Ergebnisse der Berechnung

Eine Lösung des Gleichungssystems ist nur auf numerischem Weg möglich, da die Stoffwerte temperaturab-

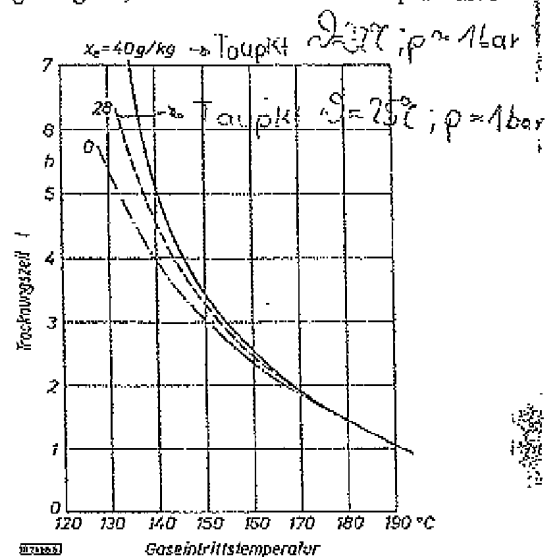


Abb. 6. Trocknungszeit von Nylon-6-Granulat in Abhängigkeit von der Gaseintrittstemperatur und der Gaseintrittsfeuchte x_G . $G_G/G_S = 5$. Produktendfeuchte 0,08%; Produkteintrittstemperatur 90°C.

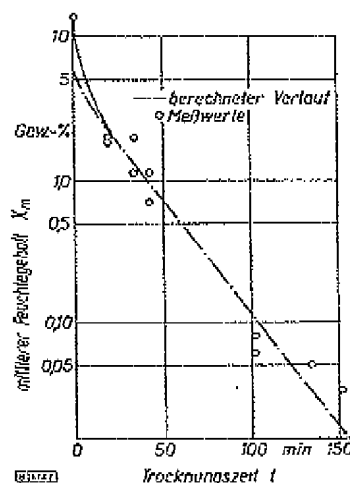


Abb. 7. Vergleich zwischen Rechnung und Messung bei der Trocknung von Nylon 6 im Schachttrockner. Flüchtiger Stoff: Wasser.

hängig und die Randbedingung für den Stoffübergang zeitabhängig sind. Für das Zweistoffsystem Nylon 6/Wasser wurde die Rechnung mit Hilfe eines Rechenautomaten ausgeführt. In Abb. 6 sind einige Ergebnisse dargestellt. Sie zeigen den Einfluß der Gaseintrittsfeuchte und -temperatur auf die Trocknungszeit. Die Gaseintrittsfeuchte x_e hat nur dann einen nennenswerten Einfluß, wenn die zugehörige Gleichgewichtsfeuchte des Kunststoffes sehr nahe an die geforderte Endfeuchte heran kommt, da dann während der Endtrocknung die Konzentrationsgradienten sehr klein werden. Abb. 7 zeigt schließlich noch einen Vergleich zwischen Rechnung und Meßergebnissen an einem Technikumstrockner. Die Übereinstimmung ist befriedigend. Die Streuung der Meßwerte ist in erster Linie auf Analysen-ungenauigkeiten zurückzuführen, die bei den niedrigen Feuchten kaum zu vermeiden sind.

Eingegangen am 9. Januar 1969 [B 2688]

Wichtige Formelzeichen

m^2/h	Temperaturleitzahl
$''_{\text{cal/kg}}$	spez. Wärme
$\mu\text{mol/m}^3, \text{kg/m}^3$	Volumenkonzentration
D_0 [m ² /h]	Diffusionskoeffizient
D_0'	allgemeiner Diffusionskoeffizient
D_F [m ² /h]	Flachschicht Diffusionskoeffizient
f —	Aktivitätskoeffizient
ϕ [kg/m ² h]	Diffusionsstromdichte

G [kg/h]	stündliche Stoffmenge
r [m]	Radialkomponente,
	Radius eines Partikels
R [kcal/(mol grad)]	Gaskonstante
r_v [kcal/kg]	Verdampfungswärme
t [h]	Zeit
T [°K]	absolute Temperatur
π [kg/kg]	Feuchte, bezogen auf trockenes Gas
x_i —	Molenbruch der Komponente i
X [kg/kg]	Feuchte, bezogen auf trockenen Feststoff
z [m]	Ortskoordinate
ϑ [°C]	Temperatur
μ [kcal/(mol)]	chem. Potential
φ_i —	rel. Feuchte im Gas

Indices

D	Dampf	n	Austritt
G	Gas	e	Eintritt
R	Rand	i	Phase
S	Feststoff	t	Zeit
W	Wasser	m	mittel

Literatur

- [1] E. Meier, diese Zeitschr. 41, 472 (1969), in diesem Heft.
- [2] W. Joshi: Diffusion in Solids, Liquids, Gases, 3. Aufl., S. 156 ff. New York 1960.
- [3] H. Gröber, S. Beck u. H. Grigull: Die Grundgesetze der Wärmeübertragung, 3. Aufl., S. 55, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1955.
- [4] K. Mahler, diese Zeitschr. 33, 627/31 (1961).

Zur Problematik des theoretischen Bodens bei der Polymer-Fraktionierung*

Priv.-Doz. Dr. J. Klein

Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule München

Der theoretische Boden ist für die Beschreibung und Auslegung von thermischen Trennoperationen in der Praxis von entscheidender Bedeutung. Die Polymer-Fraktionierungen, die über definierte Lösungsgleichgewichte ablaufen [1], sind ebenfalls zu den thermischen Trennoperationen zu zählen; eine Definition der theoretischen Bodenzahl ist für diese Operationen bisher noch nicht gegeben worden.

Das Problem der Polymer-Trennung besteht in der Gewinnung einer möglichst „einheitlichen“ Fraktion aus einer polydispersen Ausgangssubstanz mit praktisch kontinuierlicher Molekulargewichtsverteilung. (Für die Gewinnung absolut einheitlicher Fraktionen besteht keine Möglichkeit). Sind die Gleichgewichtskurven der einzelnen Polymer-Spezies mit dem Molekulargewicht M_i und die Arbeitsbedin-

gungen bekannt, so sind die notwendigen Voraussetzungen für die Definition der Stufenzahl auch in einem derart komplexen System gegeben. Der Diskussion des Trennprozesses kann dabei ein graphisches Verfahren zugrunde gelegt werden [2], s. dazu Abb. 1.

Maßgebend für die Bodenzahl ist nun nicht die Gesamtzahl der Schritte, die zum Auftrennen einer breiten Ausgangssubstanz in mehrere Fraktionen dient, sondern die Zahl der Gleichgewichtseinstellungen, die zur Gewinnung eines bestimmten Produktschnittes, z. B. einer Fraktion der Molekulargewichte-Größenklasse M_1 bis M_2 in Abb. 1, notwendig ist. (Mit Stern (M_i^*) werden speziell Molekulargewichte bezeichnet, die Fußpunkt einer bestimmten Löslichkeitslinie sind, d. h. M_1^* gehört zu L_1 , M_2^* zu L_2 usw.). Es zeigt sich nun, daß ein Produkt durch mindestens zwei Gleichgewichtseinstellungen eindeutig charakterisiert ist. Daher scheint es sinnvoll, diese durch die beiden Grenzen L_1 und L_2 gegebene

* Kurzfassung des Vortrages auf dem Jahrestreffen der Verfahrens-Ingenieure, 1. bis 3. Oktober 1968 in Stuttgart.

D7

Uniform Purging of Resins in Contact Bed Purge Vessels

B. H. PITTINGER, J. W. CARSON, J. K. PRESCOTT, and H. PURUTYAN

*Jentike & Johanson, Inc.
One Technology Park Drive
Westford, Massachusetts 01886*

Resin storage vessels such as bins, silos, and tanks often double as purge vessels, in which products are purged of volatiles or polymerization reactions are controlled. Processing is achieved by gas flowing among resin particles or pellets. Problems associated with these purge vessels include typical bin flow problems such as flow stoppages due to arching or ratholing, erratic discharge, particle segregation, and flooding or flushing. In addition, purging may be non-uniform or incomplete, and cross contamination between grades may occur. These problems are often the result of either a funnel flow pattern, where some of the material in the vessel moves while the rest remains stationary, or a non-uniform velocity profile, where some parts of the vessel flow much faster than others. Also, the location and the manner in which gas is injected into the vessel contents affect the uniformity of exposure of polymer particles to the gas. This paper describes methods of designing purge vessels to eliminate stagnant regions. Also, velocity gradients of solids in mass flow vessels (where all of the material is in motion whenever any is withdrawn) are discussed. Considerations of the gas introduction schemes that do not disturb the resin flow pattern are also described.

1. INTRODUCTION

The plastics industry is one of the world's largest producers of bulk solids (e.g., powders, granules, pellets, and flakes) (1). In almost every plastics plant, the plastics are, at one or more points in their processing, heated, cooled, transformed, dried, reacted or purged. While the concepts put forth in this paper apply to all these processing steps, specific attention will be given to purging. In this paper we will refer to the processing fluid as a gas, but the comments apply almost equally well if it is a liquid. Vessels designed for purging resins are often adaptations of conventional storage bins and silos modified to achieve the desired process activity.

One approach to the design of such vessels is to fluidize its contents. This approach works well with fine powders that are non-cohesive, allowing intimate gas/solids contact and high rates of solids and gas flow. Resins that are cohesive or contain larger particles do not fluidize as easily or as uniformly, resulting in non-uniformities that affect process efficiencies. Even if the resin is relatively fine in particle size and non-cohesive, a fluidized approach has several potential drawbacks;

- **Capital cost.** A fluid bed processing unit typically costs two to three times as much as a non-fluidized (contact bed) unit.
- **Process complexity.** Fluid bed processors often contain mechanical agitators, which can be a maintenance problem; bed plates, which tend to gum up; large blowers and dust collectors; and significant auxiliary equipment.
- **Vent sizing.** Fluid bed units require significantly more vent area. This can be an acute problem with explosive materials.
- **Gas volumes.** Significantly larger quantities of gas are introduced than with a non-fluidized approach. Not only may such gas usage be expensive, but disposing of or cleaning up the gas may be a major problem.

As described in *Perry's* (2), all of these drawbacks can be avoided or at least minimized by using a contact bed system. Design considerations for such systems is the subject of this paper.

Uniform Purging of Resins in Contact Bed Purge Vessels

2. TYPICAL PROBLEMS

Contact bed systems often exhibit flow-related problems which can severely impact the quality of the final product, the operational efficiency of the vessel, and/or the startup time required to reach steady-state operation. Some of these more common problems include:

- *Incomplete or non-uniform purge.* The resin particles discharging from the vessel may not be completely or uniformly stripped of residual monomers (e.g., propylene or ethylene) or uniformly reacted. Often this is caused by non-uniform velocity profiles of the resin and/or the gas, which cause the resin's exposure time to the gas to be non-uniform. If the gas is introduced at a point where the solid's stresses are low, localized fluidization is likely to occur. Also, if screens are used, they may blind over time. Both of these phenomena cause the gas introduction to be non-uniform.
- *Excess gas usage.* This may be required in order to ensure that the discharging stream always meets the minimum processing requirements.
- *Cross-contamination.* After a grade changeover, material from the previous grade may contaminate the material currently being produced for an unacceptably long period of time.
- *No discharge.* This is usually due either to the formation of a stable flow obstruction at the outlet of the vessel (called *arching* or *bridging*), or the formation of a stable vertical cavity above the outlet (called *ratholing*) (3).
- *Erratic discharge.* The resin may exhibit significant flow rate or bulk density fluctuations as it discharges from the vessel.
- *Particle segregation.* The resin particles may separate by size, shape or density within the vessel (4). If these particles discharge at different times, quality problems are likely to be experienced in the final product.
- *Flooding.* The resin, if a fine powder, may discharge from the vessel in an uncontrolled manner, behaving more like a fluid than a bulk solid (5).

3. CAUSES OF FLOW-RELATED PROBLEMS

Many of these problems occur because of a *funnel flow* pattern in the vessel (3, 6). This occurs when the walls of the converging hopper section at the bottom of the vessel are too shallow or too frictional for the resin particles to slide along them. Funnel flow can also be caused by an improperly designed vessel insert (7). With a funnel flow pattern, material flows preferentially through a funnel-shaped channel centered above the vessel's outlet, while material outside this channel remains stagnant.

Other potential causes of flow-related problems include:

- *Localized fluidization.* Unless the region where the gas is introduced is properly designed, particles in its vicinity may become fluidized. The result is highly non-uniform gas and solids flow which can propagate through much of the vessel.
- *Outlet too small.* Arching can occur if the vessel's outlet and/or solids feeder (usually a rotary valve) is too small. Consideration must also be given to the required range of discharge rates when designing this section of the vessel. Gas counter-flow through the outlet can severely restrict the resin's discharge rate, particularly if it is a fine powder (5).
- *Non-uniform solids velocity pattern.* Even if a *mass flow* pattern develops (described below), the resin velocity pattern may not be sufficiently uniform to meet process requirements. As explained below, this can be due to the converging hopper's angle or smoothness, design of internals, method of gas introduction, etc.

4. DESIGN FEATURES TO ELIMINATE FLOW-RELATED PROBLEMS

The primary purpose for the vessel must always be kept at the forefront in the design process: to efficiently and effectively perform purging. Other considerations including safety, environmental impact, and operating costs are also important and can often be simultaneously improved while also ensuring reliable performance.

The first key to eliminating flow-related problems in a processing vessel is to design it for *mass flow* (3, 6), i.e., a condition in which all the material is in motion whenever any is withdrawn. This requires consideration of all the internal converging (and diverging) surfaces, the method and location of any gas injection/venting, the gas and bulk solids in-feed rates, bulk solids residence times, and the outlet and feeder configurations.

The first step in achieving mass flow is to ensure that the converging walls of the vessel are sufficiently steep and low enough in friction so that material flows along them. In addition the vessel's discharge outlet and feeder must be sufficiently large to prevent a flow obstruction (an arch) and to provide for the maximum required rate of discharge. These two conditions will ensure there are no stagnant regions of material, a common problem with funnel flow designs. (Rathole formation does not need to be considered since this is automatically eliminated in a mass flow design.)

In most high performance vessels, it is not enough to simply ensure flow along the hopper walls and a sufficiently large outlet and feeder. A uniform resin velocity profile must also be achieved in the purging zone, the gas must be injected such that the resin particles are uniformly exposed to it, and flow insta-

R. H. Pittenger, J. W. Carson, J. K. Prescott, and H. Purutyan

bilities such as localized fluidization must be avoided. Variations in the final product may occur unless all of these factors are taken into consideration.

5. FLOW PROPERTIES OF A MATERIAL REQUIRED TO DESIGN FOR MASS FLOW

The flow properties needed to design for mass flow consist of:

- *Flow function.* The cohesive strength of the resin as a function of consolidation pressure.
- *Compressibility.* The bulk density of the resin as a function of consolidation pressure.
- *Angles of internal friction.* The friction between resin particles as a function of consolidation pressure.
- *Wall friction angles.* The friction angle (ϕ') between the resin and the wall surface material to be used in vessel fabrication as a function of consolidation pressure.
- *Permeability.* The superficial gas velocity through a bed of the material as a function of bulk density. This is measured after establishing a gas pressure gradient across the bed of solids equal to the solids' bulk density (8).

All of these parameters must be measured for the particular resins being produced and for the expected range of operating conditions (e.g., temperature, grade, moisture or other volatiles, residence time) (9).

6. TYPICAL DESIGNS OF CONTACT BED UNITS

For many years contact bed units have been used to purge resins. A brief review of some of the more common techniques is presented below.

The apparent purposes of inverted cone-type inserts are to force the solid's flow channel to expand, and to provide a means for gas introduction near the vessel's centerline. Most designs of this type achieve these goals only marginally. Model studies investigating the sizing and positioning of such inserts (7) clearly demonstrate that, if they are placed in a funnel flow vessel, their size and location are critical in determining the expansion (if any) of the flow channel. An insert that is too small or too large, or too high or too low, relative to some critical size and position will expand the flow channel very little, if at all. Even if optimally placed, achieving full mass flow is doubtful, particularly since such inserts have little effect on the flow pattern below their base.

Proper consideration of the loads acting on an insert is essential so as to ensure its structural integrity. Some studies (10) have indicated that a crude but reasonable estimate of the vertical load acting on an inverted conical insert can be calculated by assuming a hydrostatic head pressure acting over the insert's projected horizontal cross-sectional area. This is a far greater load than required for certain other insert configurations.

In addition to ensuring that the structural support members are sufficiently strong to resist the loads acting on an insert, consideration must also be given to their configuration and positioning (11). An inverted cone is usually supported by legs or cross-beams connected to its base. Since this base is almost always located within the converging hopper section of the vessel, these large support members often provide a major impediment to solids flow. In fact, any beneficial effect of the inverted cone can easily be negated by these supports.

Inverted Cone (12, 13)

One of the more common designs for purge vessels utilizes a bin with a conical hopper, usually 30° (from vertical), with an inverted conical insert (sometimes called a Chinese hat or cooke hat), as shown in Fig. 1. Gas is often introduced underneath the inverted cone, directly into the material through the free surface that forms. As an option or variation on this design, gas may also be introduced through screens around the perimeter of the inverted cone and/or through the outer hopper section, usually at one or two levels.

Screens Only

Sometimes, a simple conical hopper is used without an insert. Gas is introduced through screens around the perimeter of the hopper section, either at one or multiple levels, or along the entire length of the cone. This is more commonly used for pellets than powders.

Many screens, depending on their hole configuration, material of construction and surface finish, result in a surface that is too rough to provide mass flow at the typical angles used for hoppers. In addition, even with sufficiently smooth and steep designs,

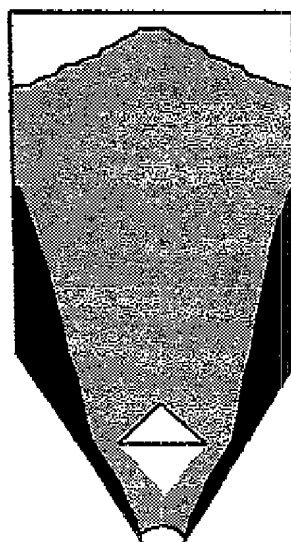


Fig. 1. Funnel flow designed vessel with inverted cone insert.

Uniform Purging of Resins in Contact Bed Purge Vessels

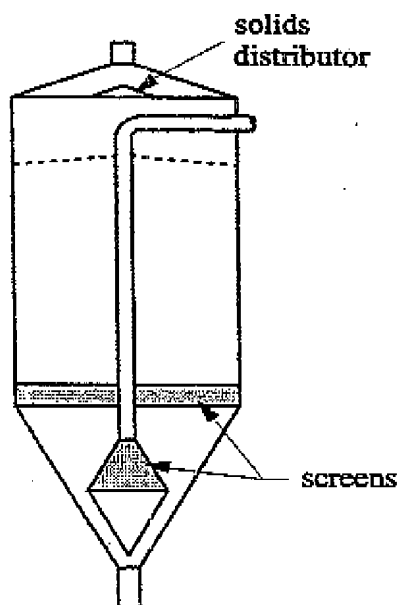


Fig. 2. Basic vessel geometry described in Kerscher patent (14).

the method of installation often results in many, large weld seams which are typically much more frictional, even after polishing. Finally, gas flow uniformity across large screens is more difficult to control uniformly.

Kerscher/Goodyear Patent (14)

This design utilizes an insert in the conical hopper section. Gas is introduced through a screen on the upper half of the insert, along with a screen around

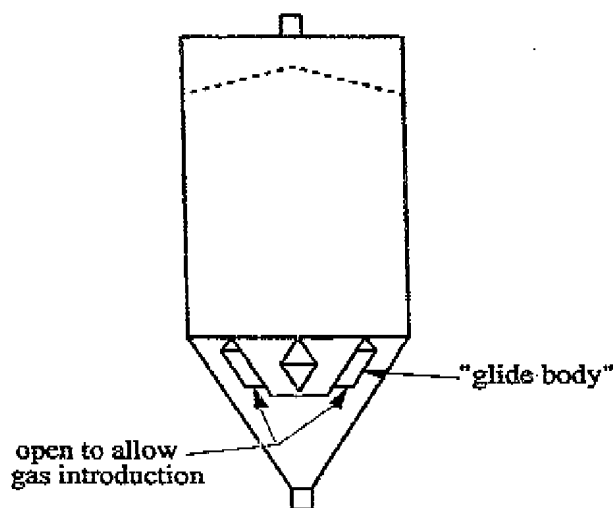


Fig. 3. Basic vessel geometry described in Weber patent (15).

the perimeter of the vessel at the hopper/cylinder transition point (Fig. 2). A solids distributor is used to provide a flat angle of surcharge, and minimize segregation of the incoming solids.

This design, by combining an inverted cone with screens, typically suffers from the limitations inherent with each technique.

Weber/Bergwerksverband Patent (15)

This incorporates a "glide body," or insert, in the hopper section of the vessel. This insert consists of two parts: an inner bullet-shaped insert and an outer converging section. The converging section forms an annular region, through which gas is introduced. Gas travels through the outermost annular region as well as through the center of the vessel (Fig. 3).

This is an improvement over the traditional inverted cone, in that additional elements are used to expand the flow channel. However, the influence of the inserts is primarily limited to the region above them. Thus, if the lower hopper walls are not designed for mass flow, stagnant or extremely slow moving regions may develop in the vessel.

Rhee/Union Carbide Patent (16)

This design utilizes a converging conical section all the way to the top of the vessel in lieu of a vertical cylinder section. The rationale for such a design is as follows: as gas flows upward through a material from a higher to lower pressure environment, the gas expands, which causes its velocity to increase. By providing the largest cross-sectional area at the top of the vessel where the gas velocity is at its maximum and the solid's stresses are at a minimum, risk of fluidization of the material is decreased. This patent includes a method of gas introduction through a series of perforated tubes at the interface between the slightly converging "cylinder" and the more shallow "hopper" section (Fig. 4).

As with the previous patent, the lower hopper section dictates the type of flow pattern that develops above it. This, combined with the interference created by the perforated tubes, likely leads to non-uniform purging and cross-contamination during grade change-overs.

7. IMPROVED MASS FLOW DESIGNS

To start with, conditions at the outlet of the vessel should be considered. At a minimum the outlet diameter must be large enough to prevent the formation of a cohesive arch. This dimension can be determined from the Flow Function and specific vessel geometry being considered.

A second consideration in outlet sizing is the discharge rate required. Using the permeability and compressibility of the resin, the critical steady state rate through various outlet sizes can be calculated. Certainly, this dimension must exceed the minimum necessary to achieve the desired discharge rate. An obvi-

R. H. Pittenger, J. W. Carson, J. K. Prescott, and H. Purutyan

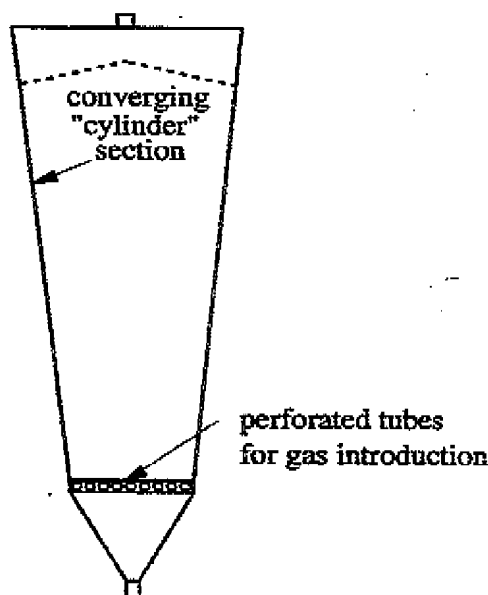


Fig. 4. Basic vessel geometry described in Rhee patent (16).

ous penalty in making the outlet much larger than this minimum is the cost of the rotary valve used to control the discharge rate. Another factor which must be taken into consideration is the type of rotary valve used, the amount of gas leakage through it (particularly if the resins are discharging into a higher pressure environment), and whether or not the valve is

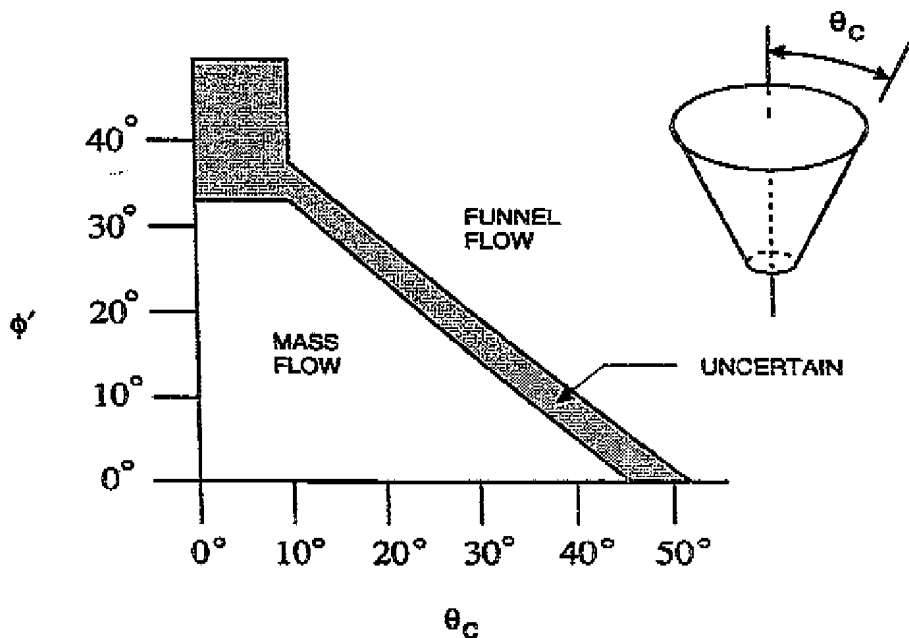
vented. All of these factors influence the critical, steady state discharge rate achievable through the valve, and in turn achievable through the vessel.

The next step is to determine the appropriate angles for the walls of the vessel's hopper (the section that changes in cross-sectional area, typically converging). Jenike (6) presented design charts (see Fig. 5 for an example) by which the maximum mass flow hopper angles (θ_c , measured from vertical) can be determined. This angle is a function of the wall friction angle between the bulk solid and hopper wall material, and the bulk solid's effective angle of internal friction. Designing right to this limit for conical hoppers is unwise because it eliminates all safety factors. If, for example, the actual wall surface is slightly more frictional or locally less steep than the mass flow limit, flow at the wall will cease, resulting in a funnel flow pattern. Typically, a safety factor of 3 to 5 degrees is sufficient to minimize if not eliminate such problems.

8. VELOCITY PROFILE CONSIDERATIONS

As a hopper's slope approaches the mass flow limit, the resin will exhibit an increasingly significant velocity gradient in the hopper section (17-21). The reason particles near the hopper wall flow more slowly than those along the centerline is obvious: they are sliding against a stationary surface, whereas, particles at the centerline have no such resistance, so they have maximum velocity. This effect becomes particularly noticeable when the properties of the resin introduced into the vessel change abruptly (e.g., during a reactor grade change).

Fig. 5. Typical plot showing mass flow limits for a conical hopper.



Uniform Purging of Resins in Contact Bed Purge Vessels

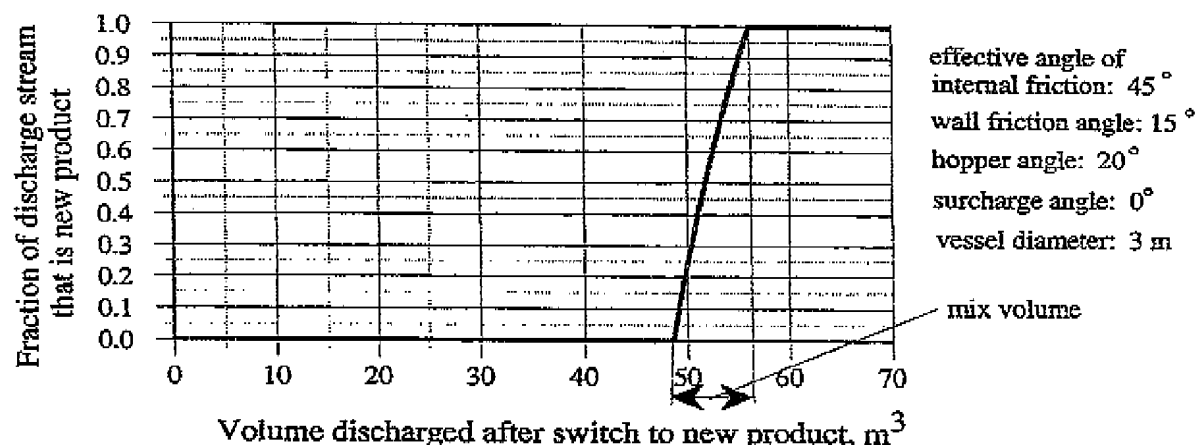


Fig. 6. Definition of mix volume; plot shows fraction of new material in output stream corresponding to a step change in the input stream.

Provided the hopper section is designed to provide mass flow and there is some minimum level (typically half to three quarters of the vessel diameter) in the cylinder section (vertical section), the resin velocity profile in the cylinder section can usually be considered to be uniform (i.e., plug flow). However, the velocity gradient in the hopper section (the section that changes in cross sectional area, e.g., converges) will cause some degree of mixing of the two grades. This mix volume (i.e., the volume of resin discharged between the time a particle of the new grade first appears until the last of the old grade is discharged) can be calculated using a proprietary computer model. The key variables influencing the magnitude of mix volume are the resin's effective angle of internal friction,

wall friction angle, hopper angle and angle of surcharge. A typical result is shown in Fig. 6.

9. EFFECT OF TOP SURFACE CONTOUR

The surcharge angle (angle of repose) of the resin that forms at the exposed, top surface in the vessel is important because of the effect this angle has on mix volume. Since particles in the hopper section flow fastest along the centerline, a vessel with a central fill and central discharge will generally exhibit less mix volume with an increasingly steep angle of surcharge. In addition, the shorter residence time of particles along the cylinder walls will somewhat compensate for the effect of slower velocity along the hopper walls,

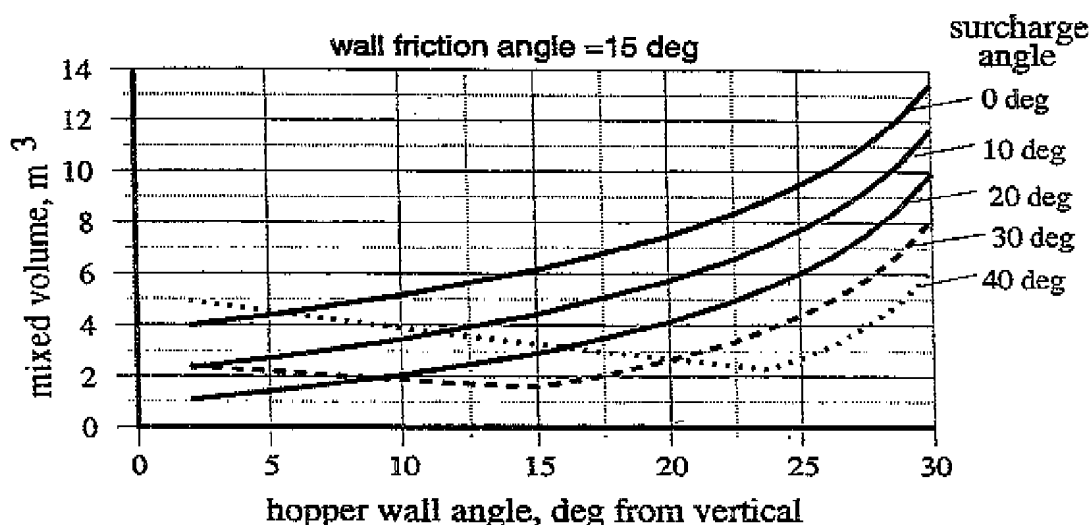


Fig. 7. Mixed material following instantaneous changeover in 3 m diameter vessel.

R. H. Pittenger, J. W. Carson, J. K. Prescott, and H. Purutyan

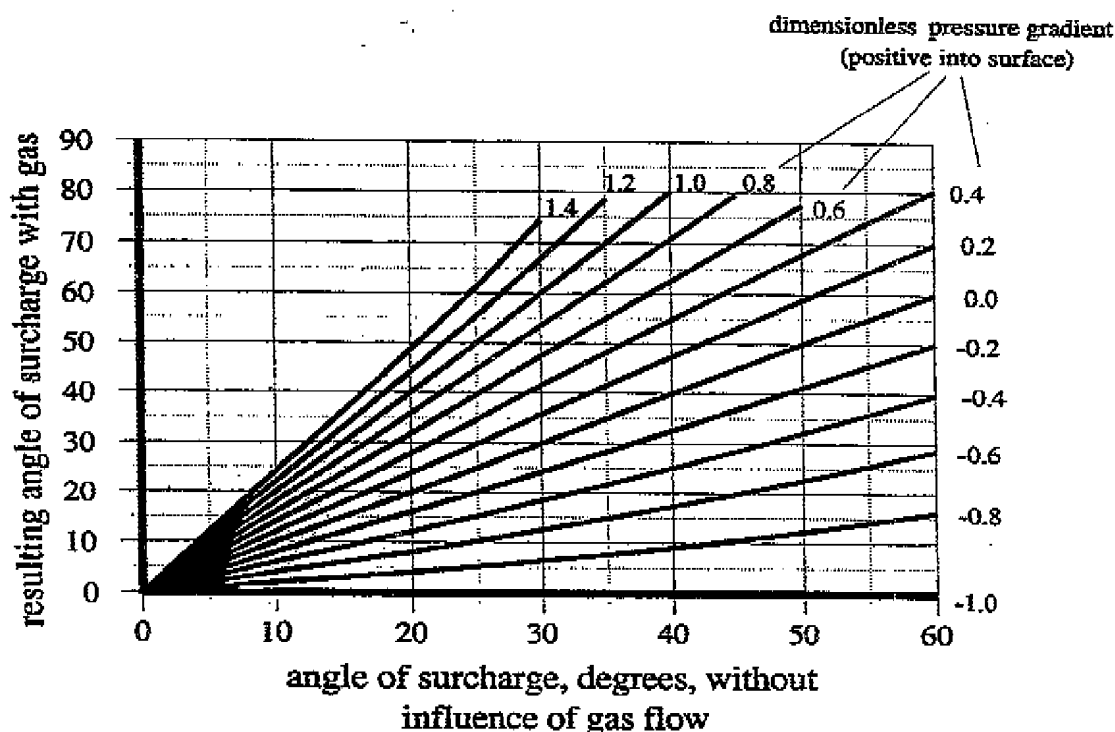


Fig. 8. Angle of surcharge with gas flow as a function of gas pressure gradient and angle of surcharge without gas.

thereby causing the mix volume to decrease as the angle of surcharge increases. An example of this effect is shown in Fig. 7. A 3 m diameter by 6 m tall cylinder has been assumed, along with wall friction angle of 15 degrees and an effective angle of internal friction of 45 degrees. The limiting angle for this mass flow cone is 33 degrees (from vertical). Note that for a given cone angle, there is an angle of surcharge which produces minimum mix volume. Above and below this angle, the mix volume increases.

The angle of surcharge of a bulk solid is not single valued. It can vary significantly depending, for example, on the mode of filling the vessel (e.g., pneumatic vs. gravity drop, center fill vs. distributed). Another significant variable is the magnitude of the gas pressure gradient acting on the resin particles at the top surface. This effect (8), which is illustrated in Fig. 8, is strongly influenced by the amount of purge gas introduced, size of vessel, and the temperature and pressure of the gas. For purge vessels where the gas rate approaches incipient fluidization at the top surface, the angle of surcharge will be quite shallow, making solids velocity gradients (and resulting mix volumes) more pronounced.

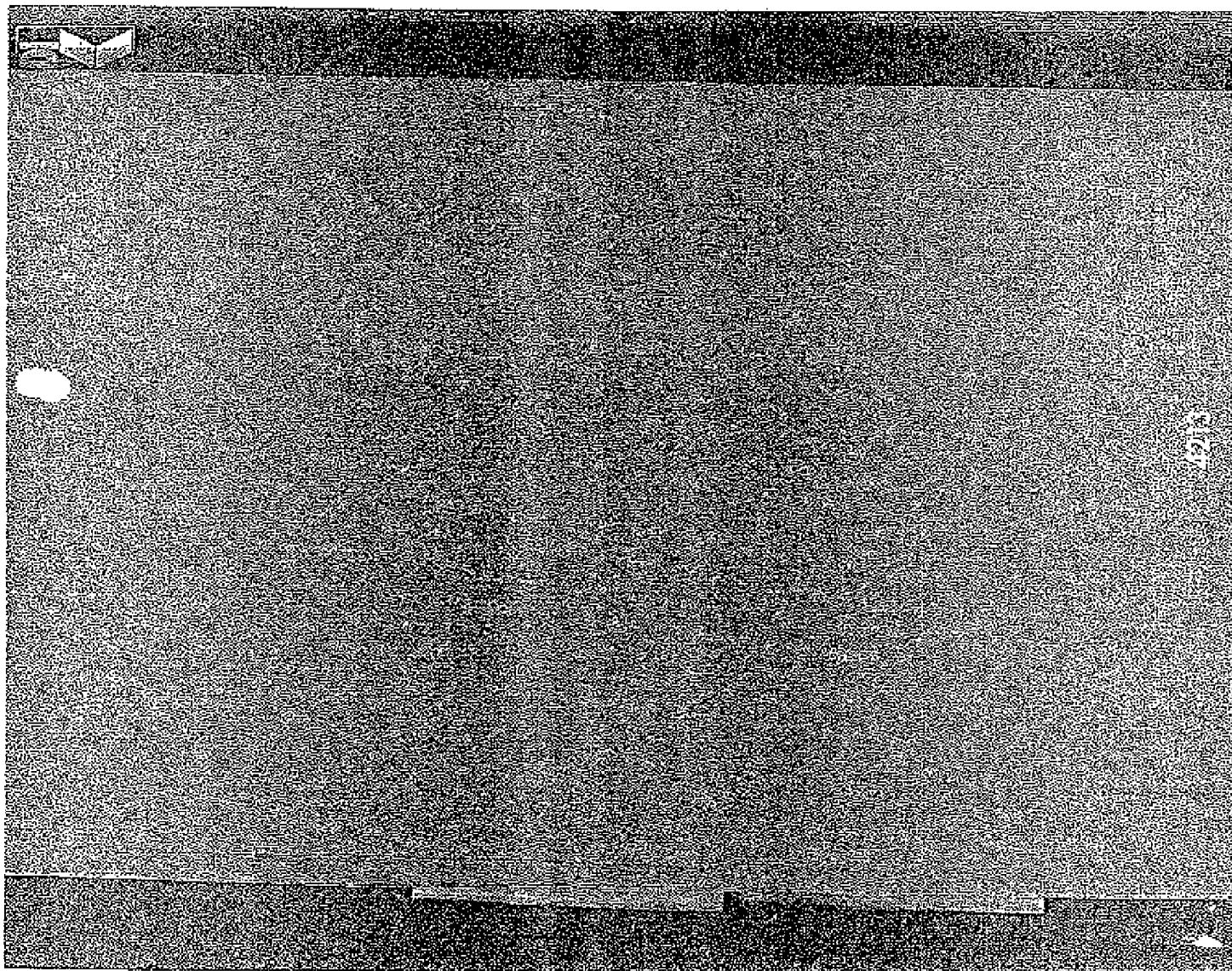
10. GAS DISTRIBUTION ISSUES

Gas distribution may not be uniform across the vessel's cross-section, particularly if the gas is added at

or near to the bottom of the cylinder. Experience suggests that the height at which the gas distribution can be considered uniform is typically on the order of half the characteristic length dimension of the gas distribution system. Thus, for example, if gas is introduced through or near the cylinder walls all around their periphery, this characteristic length is the vessel diameter, so roughly half a cylinder diameter of height is "lost" in terms of purging the resins. On the other hand, if gas is introduced near the centerline of the vessel and near the cylinder walls, this cuts the characteristic length in half. As a result, only about one quarter of a cylinder diameter is "lost." Using cross-beams (22, 23) reduces the characteristic dimension even more, resulting in most of the cylinder section being available for purging.

Gas pressures and flow rates, and their effect on solids flow, can be analyzed by using a two-phase flow computer program (5). As an example of the results, let us assume a vessel having the dimensions shown in Fig. 9. The relevant flow properties of the bulk solid being analyzed are:

Effective angle of internal friction	40 degrees
Wall friction angle	19 degrees
Bulk density range	690 to 820 kg/m ³
Particle density	1,400 kg/m ³
Permeability	0.005 to 0.015 m/sec



SI-Einheiten

s. a. DIN 1301

Größe	Empfohlene Einheit	Umrechnung in empfohlene Einheit
Kraft	N	1 kp = 9,81 N
Druck (von Fluiden)	bar	1 bar = 10 ⁵ Pa 1 at = 1 kp/cm ² = 0,981 bar 1 atm = 1,0193 bar
Spannung E-Modul	N/mm ²	1 kp/cm ² = 0,0981 N/mm ² 1 kp/mm ² = 9,81 N/mm ² 1 N/mm ² = 10,19 kp/cm ² 1 N/mm ² = 1 MPa
Schlag-, Korb- schlagzähigkeit	kJ/m ²	1 Nmm/mm ² = kJ/m ² 1 kpem/cm ² = 0,981 kJ/m ²
Energie Arbeit Wärmemenge	J	1 kpm = 9,81 J 1 kpem = 0,0981 J 1 cal = 4,187 J 1 kWh = 3,6 MJ
Leistung Wärmestrom Energiestrom	W	1 kpm/s = 9,81 W 1 cal/s = 4,187 W 1 PS = 0,735 kW
Wärme- leitfähigkeit	W/Km	1 kcal/mh°C = 1,163 W/Km 1 W/Km = 0,86 kcal/mh°C
Dynamische Viskosität	mPas	1 cP = 1 mPas 10 ⁻³ Ns/m ² = 1 mPas

VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik
Postfach 101139 · D-40002 Düsseldorf
Telefon: (0211) 6214527 · Telex: 08586525
Telefax: (0211) 6214575

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Schüttguttechnik in der Kunststoffindustrie / VDI-Gesellschaft
Kunststofftechnik. – Düsseldorf : VDI-Verl., 1998
(Kunststofftechnik)
ISBN 3-18-234213-4

© VDI-Verlag GmbH, Düsseldorf 1998

Alle Rechte, auch das auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder
vollständigen photomechanischen Wiedergabe (Fotokopie, Mikrokopie) und das
der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany

ISBN 3-18-234213-4

Spritzgießmaschinenfeinstung abdeckt. Es ist unumgänglich, das Material nach der Trocknung automatisch zum Einzug der Plastifiziereinrichtung zu fördern.

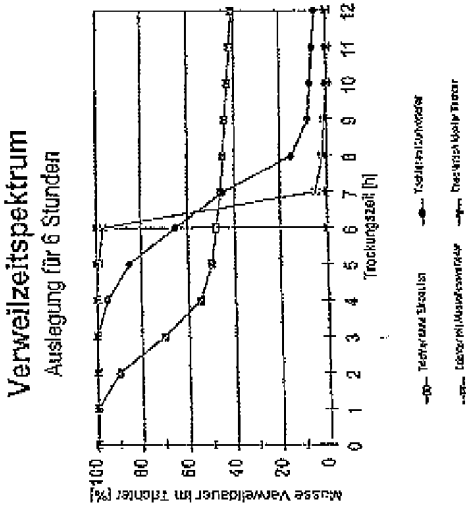


Bild 3: Verweilzeitspektrum von Granulaten in Trocknungsbehältern

Bei Handbefüllungen des Maschinentrichters kann eine Wiederbefüllung des Materials nicht ausgeschlossen werden kann. Besonders positiv haben sich kombinierte Trocknungs- und Fördersysteme eingeführt, bei denen das Material mit getrockneter Luft auf die Maschine gebracht und die Fördereinrichtung permanent mit einem kleinen Trockengasstrom beschleiert wird, Bild 4.

Aufsatztrockner

Bei kleineren Maschinendurchsätzen können auch direkt auf der Maschine installierte Trockner eingesetzt werden. Diese sogenannten Aufsatztrockner können die Luftanfeuchtungseinheit beinhalten oder mit Schläuchen an eine solche Einheit angekoppelt werden. Nachteilig hierbei sind längere Ausfallzeiten beim Materialwechsel.

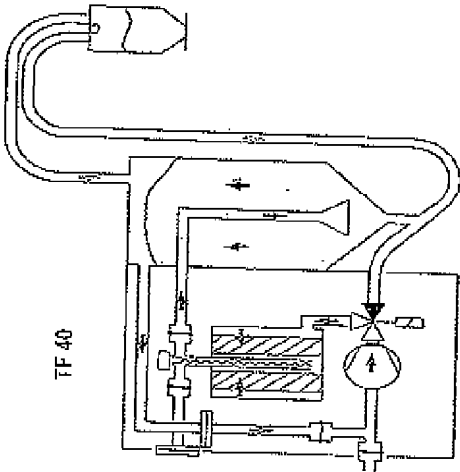


Bild 4: Trockner TF 40

Anlagen mit hohen Durchsätzen

Bei Maschinen mit großen Durchsatzleistungen (über 200 kg/h) werden sehr häufig maschinenbezogene Trocknungssysteme verwendet. Besonders bei Hochtemperaturtrocknungen, wie z.B. in der PET-Verarbeitung, ist es sinnvoll, den Trocknungsbehälter möglichst direkt über der Einzugszone zu installieren. Hierbei können Temperaturschwankungen und -verluste, wie sie bei einer nachgeschalteten Förderung entstehen, nahezu ausgeschlossen werden.

Zentrale Trocknungsanlagen

Besonders bei größeren Spritzgießbetrieben ist es sinnvoll, eine zentrale Materialaufbereitung und Trocknung zu installieren. In diesen Fällen müssen unterschiedlichste Kunststoffe getrocknet werden - somit ist der Einsatz mehrerer

D10

The First European Congress on Chemical Engineering

in occasion of **ICheckP-3**
The third Italian Conference
on Chemical and Process Engineering

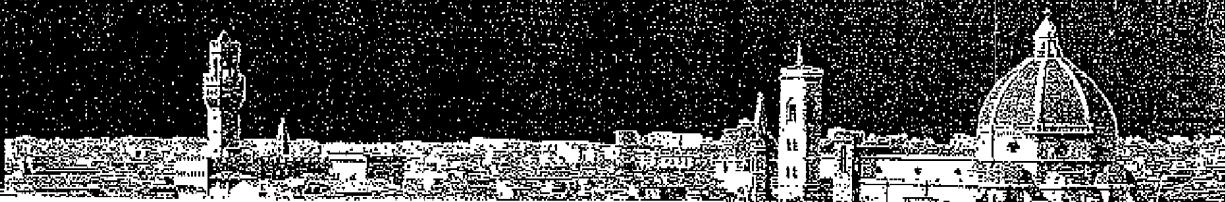


Florence, Italy May 4-7, 1997

Proceedings



Vol. 3





Florence, Italy May 4-7, 1997

gas velocity then may exceed v_{mf} . When solids are discharged from a purge bin via rotary feeder into ambient conditions (Fig. 2c), then the purge gas flow may tend to leak out downwards through the rotary feeder instead of passing through the fixed bed, because the downward pressure drop then may be smaller. This may negatively influence the purging performance.

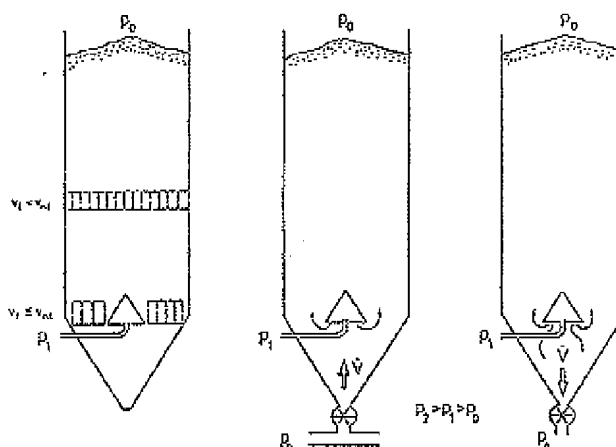


Fig. 2: Limitations from Gas Velocity and Leakage Flow

5 Structural Design Considerations

Structural design of purge bins is to be based on the solids and gas pressures prevailing in the bin. These two pressure profiles have to be added to derive at the total design pressure of the purge bin. The solids pressure may be calculated according to the applicable national or international standard. The respective German DIN 1055 Part 6 (1987) states that gas

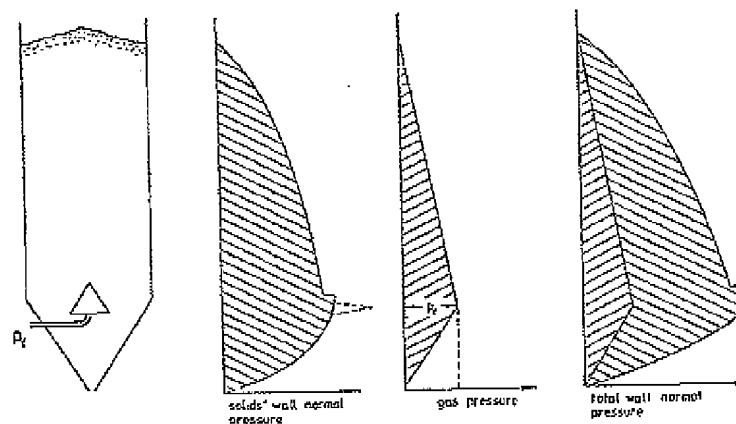


Fig. 3. Solids and Gas Pressure Distribution in a Purge Bin



Florence, Italy May 4-7, 1997

pressures from drying processes have to be fully taken into account in addition to the wall pressures at the level of injection. These gas pressures may be decreased linearly towards the pressure at the top surface. Respectively, this holds for a decrease towards the outlet and its respective pressure level. In case of a gas-tight closure of the purge bin outlet during purging, e.g. above another pressure system or in non-continuous operation, then the gas pressure may not be decreased for structural design purposes, but has to be kept constant.

Careful consideration has to be paid to the influence of any gas-distributing internals on the pressure profile and thus the wall loads. Internals may create some kind of a local switch, resulting locally in higher loads on walls and internals. If the flow through or around these internals is not uniform, then extremely high load differences may act on the internals. Thus, minimizing the number and extent of internals will help designing structurally safe purge bins.

6 Summary

Purge bins can be designed for most applications successfully and reliably if the relevant flow properties for mass flow design and no-arching as well as the limitations resulting from the minimum fluidization velocity v_{mf} are considered. The pressure drop across the height of the purge bin can be calculated according to known equations.

More knowledge is desirable about the local gas distribution around the gas injection points, whether they are ring-shaped or nozzles. Since the bulk solids are not homogeneous in density, it is so far only possible to obtain conservative results for arching under counter-current gas flow. The influence of internals on the wall pressure distribution is not yet fully understood and has to be improved by model experiments and development of calculation procedures. Because of this lack of knowledge, structural design of bins with internals is excluded from some codes.

7 Literature

A.W. Jenike (1970), Storage and Flow of Solids, Bull. No 123, Utah Eng. Exp. St., Univ. Utah, Salt Lake City, 1970

K. Borho et al. (1989), Zur Auslegung von Schachttrocknern
Chemie-Ingenieur-Technik 61(1989),3,246-248

J.W. Carson et al (1995), Bulk Solids Purge and Conditioning Vessels
Chemical Processing 58(1995),8, 77-80

DIN 1055 Design Loads for Buildings, Part 6 Loads in Silo Bins, Beuth Verlag, Berlin, 1987